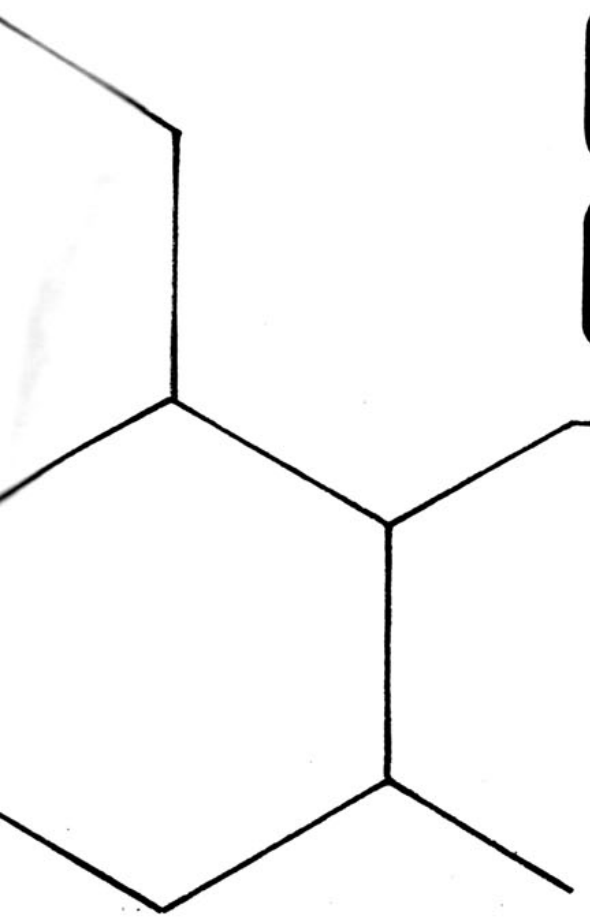
MIRCEA IOVU

CHIMIE ORGANICĂ

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI 1978

Prof. dr. MIRCEA IOVU

CHIMIE ORGANICĂ



EDITURA DIDACTICĂ
ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI

Referenți: Prof. dr. *Zenaida Cojocaru* — I.M.F.— Iași
Șef lucr. dr. *Eugenia Ștefănescu* — I.M.F. — Iași
Lect. *Floarea Ispas* — I.M.F. Tîrgu-Mureș
Conf. dr. *O. Maior*,— Institutul de chimie—București

Redactor: *Ana Gheorghiu*
Tehnoredactor: *Vergilia Rusu*
Grafician: *Nicolae Sîrbu*

Cartea a fost elaborată conform programei analitice a cursului de *Chimie organică*, ținut studenților de la Facultățile de farmacie, la alcătuirea căreia s-a ținut seama de cunoștințele anterior dobîndite de către studenți la alte discipline și de cerințele de chimie organică ale disciplinelor de specialitate.

Lucrarea, redactată într-un stil concis, *cuprinde descrierea principalelor clase de compuși organici* și totodată *metodele moderne de investigație în chimia organică.*

La sistematizarea bogatului material faptic al chimiei organice a fost păstrată, în linii mari, clasificarea compușilor pe funcțiuni adoptată de majoritatea profesorilor care au predat chimia organică în țara noastră.

Folosirea clasificării pe funcțiuni organice, este motivată de reale avantaje didactice și de posibilitatea unei ușoare treceri, a celor care-și însușesc materialul din acest curs, la folosirea tratatului de chimie organică al profesorului C. D. Nenițescu pentru aprofundarea și extinderea lui.

Într-o primă parte a cursului, care tratează *probleme de organică-fizică*, sînt prezentate *metodele fizice, cu deosebire cele spectroscopice, folosite la caracterizarea și stabilirea structurii compușilor organici ca și la stabilirea mecanismelor de reacție.* Odată cunoscute, la aceste metode se face apel în partea a doua și a treia în care se descriu principalele clase de compuși organici.

În prima parte nu sînt tratate problemele de izomerie și mecanismele de reacție, întrucît cunoștințele de chimie din liceu nu permit tratarea lor la nivel corespunzător, acestea fiind tratate în partea a doua și a treia cînd apare necesitatea.

În partea a doua sînt tratate principalele clase de compuși organici după grupele funcționale pe care le conțin.

Partea a treia cuprinde capitole speciale, de compuși polifuncționali ca glucidele, compușii heterociclici, coloranții, terpenoidele, carotenoidele și compușii macromoleculari.

La prezentarea principalelor clase de compuși organici *metodele de obținere* nu *sînt tratate* exhaustiv ci *selectiv după importanța lor practică și generalitatea lor.*

Proprietățile chimice sînt prezentate sistematic sub *forma unor scheme care ușurează înțelegerea și reținerea lor.*

Proprietățile fizice, spectrale * și *chimice sînt prezentate pentru fiecare clasă de compuși în strînsă legătură cu structura lor.*

În forma actuală, lucrarea *Chimie organică* reprezintă o încercare de a cuprinde într-un volum mic multiplele probleme de chimie organică și tratarea lor în acord cu progresele realizate în acest domeniu ; de aceea autorul va fi recunoscător pentru toate propunerile și sugestiile.

* Datorită importanței lor deosebite proprietățile spectrale sînt prezentate în subcapitole separate de celelalte proprietăți fizice, intitulate *caracterizări spect*

CUPRINS

		Pag.
1.	INTRODUCERE	15
2.	*STRUCTURA ATOMILOR*	19
2.1.	Concepţia clasică a structurii atomilor	19
2.2.	Concepţia modernă a structurii atomilor	20
3.	*STRUCTURA MOLECULELOR*	24
3.1.	Formarea moleculelor	24
3.2.	Interpretarea mecanic-cuantică a unghiurilor de valenţă	27
3.3.	Hibridizare	27
4.	*IDENTIFICAREA ŞI DETERMINAREA STRUCTURII COMPUŞILOR ORGANICI*	31
4.1.	Formula brută	31
4.2.	Formula moleculară	33
4.3.	Formula de structură	38
4.3.1.	Metode chimice pentru stabilirea structurii moleculelor organice	40
4.3.2.	Metode spectroscopice pentru stabilirea structurii moleculelor organice Spectre de microunde (44). Spectre infraroşii (45). Spectre Raman (49) Spectre electronice (49). Spectre de fluorescenţă (51). Spectre de rezonanţă magnetică nucleară (51). Spectre de rezonanţă paramagnetică electronică (57). Spectre de masă (57).	41
4.3.3.	Metode fizice pentru stabilirea structurii moleculelor organice Indicele de refracţie şi refracţia moleculară (60). Parachorul (61)-Momentul de dipol (62). Polarizabilitate (64).	60
5.	*ENERGIE DE LEGĂTURĂ, ENERGIE DE DISOCIERE, ENERGIE DE FORMARE*	65
6.	*HIDROCARBURI*	68
6.1.	Hidrocarburi aciclice saturate	68
6.1.1.	Nomenclatură şi izomerie de catenă	68
6.1.2.	Izomerie conformaţională	70
6.1.3.	Răspindire în natură	73
6.1.4.	Metode de obţinere	73
6.1.5.	Proprietăţi fizice	74
6.1.6.	Caracterizări spectrale	76
6.1.7.	Proprietăţi chimice	76
6.1.8.	Reprezentanţi	78
6.2.	Hidrocarburi monocilice saturate	79
6.2.1.	Nomenclatură	79

Pag.

6.2.2. Metode de obținere 80
6.2.3. Teoria tensiunii în cicluri 82
6.2.4. Izomeri de conformație 83
6.2.5. Izomeria *cis-trans* în seria cicloalcanilor substituiți 87
6.2.6. Proprietăți fizice 88
6.2.7. Caracterizări spectrale 88
6.2.8. Proprietăți chimice 88
6.2.9. Reprezentanți 89
6.3. Policicloalcani 90
6.3.1. Hidrocarburi spiranice 90
6.3.2. Hidrocarburi cu punte 91
6.4. Hidrocarburi nesaturate cu o dublă legătură 92
6.4.1. Nomenclatură 92
6.4.2. Metode de obținere 93
6.4.3. Proprietăți fizice 94
6.4.4. Caracterizări spectrale 95
6.4.5. Izomeria *cis-trans* în seria alchenelor 96
6.4.6. Proprietăți chimice 97
6.4.7. Reprezentanți 107
6.5. Hidrocarburi nesaturate cu o triplă legătură 107
6.5.1. Nomenclatură 107
6.5.2. Metode de obținere 108
6.5.3. Proprietăți fizice 109
6.5.4. Caracterizări spectrale 109
6.5.5. Proprietăți chimice 110
6.5.6. Reprezentanți 112
6.6. Hidrocarburi nesaturate cu două duble legături 112
6.6.1. Nomenclatură și structură 112
6.6.2. Metode de obținere 114
6.6.3. Proprietăți fizice 115
6.6.4. Proprietăți chimice 115
6.7. Starea aromatică 118
6.7.1. Proprietăți chimice și structura benzenului 118
6.7.2. Condițiile de apariție a stării aromatice 121
6.8. Hidrocarburi aromatice monocicleare 124
6.8.1. Nomenclatură și izomerie 124
6.8.2. Metode de obținere 125
6.8.3. Proprietăți fizice 131
6.8.4. Caracterizări spectrale 131
6.8.5. Proprietăți chimice 132
Reacții de substituție electrofilă (132). Reacții de adiție (139). Reacții de oxidare (140).
6.8.6. Reprezentanți 141
6.9. Hidrocarburi aromatice polinucleare cu nuclee izolate 141
6.10. Hidrocarburi aromatice polinucleare cu nuclee condensate 142
6.10.1. Naftalina 142
6.10.2. Antracenul și fenantrenul 146
6.10.3. Hidrocarburi aromatice polinucleare superioare 148
6.10.4. Hidrocarburi aromatice condensate cu inele ciclopentadienice 149

Pag.

6.11. Formarea de complecși cu transfer de sarcină 150
6.12. Radicali liberi ai hidrocarburilor 151
6.12.1. Radicali liberi cu viață scurtă 151
6.12.2. Radicali liberi cu viață lungă 153
6.12.3. Studiul radicalilor liberi prin metoda spectroscopică RES 154
6.13. Țițeiul 154
6.13.1. Zăcăminte de țiței, originea și compoziția țițeiului 155
6.13.2. Prelucrarea țițeiului 156

7. *COMPUȘI HALOGENAȚI* 159

7.1. Nomenclatură 159
7.2. Clasificare 160
7.3. Compuși halogenați saturați 160
7.3.1. Metode de obținere 160
Substituția nucleofilă bimoleculară S_N2 (161). Substituția nucleofilă monomoleculară S_N1 (162).
7.3.2. Proprietăți fizice 163
7.3.3. Proprietăți chimice 164
Eliminările bimoleculare E_2 (164). Eliminările monomoleculare E_1 (165).
7.4. Compuși halogenați alilici 166
7.4.1. Metode de obținere 166
7.4.2. Proprietăți chimice 167
7.5. Compuși halogenați benzilici 168
7.5.1. Metode de obținere 168
7.5.2. Proprietăți chimice 169
7.6. Compuși halogenați vinilici 169
7.6.1. Metode de obținere 169
7.6.2. Proprietăți chimice 170
7.7. Compuși halogenați ar[illegible] (halogenuri de aril) 170
7.7.1. Metode de obținere 170
7.7.2. Proprietăți fizice 171
7.7.3. Proprietăți chimice 171
7.8. Caracterizări spectrale ale compușilor halogenați 171
7.9. Reprezentanți 172

8. *COMPUȘI HIDROXILICI* 175

8.1. Alcooli monohidroxilici 175
8.1.1. Clasificare și nomenclatură 175
8.1.2. Metode de obținere 176
8.1.3. Proprietăți fizice 179
8.1.4. Caracterizări spectrale 180
8.1.5. Proprietăți chimice 181
8.1.6. Reprezentanți 184
8.2. Alcooli di- și polihidroxilici 187
8.2.1. Nomenclatură 187
8.2.2. Metode de obținere 187
8.2.3. Proprietăți fizice 188
8.2.4. Proprietăți chimice 188
8.2.5. Reprezentanți 190

		Pag.
8.3.	Enoli	193
8.4.	Fenoli monohidroxilici	194
8.4.1.	Metode de obținere	194
8.4.2.	Proprietăți fizice	197
8.4.3.	Caracterizări spectrale	198
8.4.4.	Proprietăți chimice	198
8.4.5.	Reprezentanți	205
8.5.	Fenoli polihidroxilici	206
8.6.	Eteri	212
8.6.1.	Nomenclatură	212
8.6.2.	Metode de obținere	212
8.6.3.	Proprietăți fizice	213
8.6.4.	Caracterizări spectrale	213
8.6.5.	Proprietăți chimice	214
8.6.6.	Reprezentanți	215
8.7.	Eteri ciclici	215
8.8.	Eteri micști alifatici-aromatici	218
8.9.	Esteri ai acizilor anorganici	219
8.9.1.	Esteri ai acidului sulfuric	220
8.9.2.	Esteri ai acidului azotic	221
8.9.3.	Esteri ai acidului fosforic	222
8.9.4.	Esteri ai ac[illegible] fosforos	223
9.	*COMPU[illegible]RBONILICI*	224
9.1.	Nomenclatură	224
9.2.	Clasificare	225
9.3.	Compuși monocarbonilici saturați	225
9.3.1.	Metode de obținere	225
9.3.2.	Proprietăți fizice	228
9.3.3.	Caracterizări spectrale	228
9.3.4.	Proprietăți chimice	229
9.3.5.	Reprezentanți	243
9.4.	Compuși dicarbonilici saturați	246
9.5.	Compuși carbonilici nesaturați	248
	Compuși carbonilici α, β-nesaturați (248). Cetene (249). Chinone (251).	
10.	*COMPUȘI CARBOXILICI*	256
10.1.	Nomenclatură	256
10.2.	Acizi monocarboxilici saturați	257
10.2.1.	Metode de obținere	257
10.2.2.	Proprietăți fizice	259
10.2.3.	Caracterizări spectrale	260
10.2.4.	Proprietăți chimice	261
10.2.5.	Reprezentanți	264
10.3.	Acizi dicarboxilici	266
10.3.1.	Nomenclatură	266
10.3.2.	Metode de obținere	266
10.3.3.	Proprietăți fizice	267
10.3.4.	Proprietăți chimice	269

Pag.

10.3.5. Reprezentanți 270
10.4. Acizi monocarboxilici nesaturați 271
10.4.1. Nomenclatură 271
10.4.2. Metode de obținere 271
10.4.3. Proprietăți fizice 272
10.4.4. Proprietăți chimice 272
10.4.5. Reprezentanți 273
10.5. Acizi carboxilici aromatici 275
10.5.1. Nomenclatură 275
10.5.2. Metode de obținere 276
10.5.3. Proprietăți fizice 277
10.5.4. Proprietăți chimice 277
10.5.5. Reprezentanți 278
10.6. Acizi aromatici nesaturați 279
10.7. Derivați funcționali ai acizilor carboxilici 281
10.8. Halogenurile acizilor carboxilici 282
10.8.1. Nomenclatură 282
10.8.2. Metode de obținere 282
10.8.3. Proprietăți fizice 283
10.8.4. Proprietăți chimice 283
10.8.5. Reprezentanți 284
10.9. Anhidridele acizilor carboxilici 285
10.9.1. Nomenclatură 285
10.9.2. Metode de obținere 286
10.9.3. Proprietăți fizice 286
10.9.4. Proprietăți chimice 287
10.9.5. Reprezentanți 287
10.10. Esteri 288
10.10.1. Nomenclatură 288
10.10.2. Metode de obținere 289
10.10.3. Proprietăți fizice 291
10.10.4. Proprietăți chimice 291
10.10.5. Reprezentanți 292
Grăsimi (293). Fosfatide (297). Ceruri (298).
10.11. Săpunuri 299
10.12. Peracizi și peroxizi de acil 300
10.12.1. Peracizi 300
10.12.2. Peroxizi 300
10.13. Ortoesteri 301
10.14. Amide 302
10.14.1. Nomenclatură, clasificare, structură 302
10.14.2. Metode de obținere 303
10.14.3. Proprietăți fizice 303
10.14.4. Caracterizări spectrale 303
10.14.5. Proprietăți chimice 304
10.14.6. Reprezentanți 305
10.15. Acizi hidroxamici 306
10.16. Hidrazidele și azidele acizilor carboxilici 307
10.17. Nitrili 308

Pag.

10.17.1. Nomenclatură 308
10.17.2. Metode de obținere 308
10.17.3. Proprietăți fizice 309
10.17.4. Caracterizări spectrale 309
10.17.5. Proprietăți chimice 310
10.17.6. Reprezentanți 310
10.18. Izonitrili 311

11. *DERIVAȚI AI ACIDULUI CARBONIC* 313
11.1. Clorura de carbonil 313
11.2. Amid[illegible]cidului carbonic 314

12. *C[illegible]ȘI CONȚINÎND FUNCȚIUNEA CARBOXIL ALĂTURI DE TE FUNCȚIUNI* 319
12.1. Acizi halogenați 319
12.1.1. Metode de obținere 319
12.1.2. Proprietăți 320
12.1.3. Reprezentanți 320
12.2. Acizi alcooli 321
12.2.1. Metode de obținere 321
12.2.2. Proprietăți 321
12.2.3. Reprezentanți 322
12.3. Izomerie optică 324
12.3.1. Enantiomeri 324
12.3.2. Diastereoizomeri 327
12.3.3. Dedublarea amestecurilor racemice 329
12.3.4. Compuși cu activitate optică fără atomi de carbon asimetric 329
12.3.5. Chiralitatea moleculară 330
12.3.6. Convenția R—S pentru specificarea chiralității moleculare 331
12.3.7. Sinteza asimetrică 333
12.3.8. Măsurarea activității optice 334
12.4. Acizi fenoli 335
12.4.1. Metode de obținere 335
12.4.2. Proprietăți 336
12.4.3. Reprezentanți 337
12.5. Acizi-aldehide și acizi-cetone 340
12.5.1. Metode de obținere 340
12.5.2. Proprietăți 341
12.5.3. Reprezentanți 343

13. *COMPUȘI ORGANICI CU AZOT* 344
13.1. Nitroderivați 344
13.1.1. Nomenclatură 344
13.1.2. Structura grupei nitro 344
13.1.3. Metode de obținere 345
13.1.4. Proprietăți fizice 348
13.1.5. Caracterizări spectrale 348
13.1.6. Proprietăți chimice 349
13.1.7. Reprezentanți 351
13.2. Nitrozoderivați 352
13.2.1. Metode de obținere 352

		Pag.
13.2.2.	Proprietăți fizice	353
13.2.3.	Proprietăți chimice	354
13.2.4.	Reprezentanți	355
13.3	Amine	355
13.3.1.	Nomenclatură	355
13.3.2.	Metode de obținere	356
13.3.3.	Proprietăți fizice	360
13.3.4.	Caracterizări spectrale	361
13.3.5.	Proprietăți chimice	362
[illegible]	Reprezentanți	367
[illegible]	Compuși diazoici (săruri de diazoniu)	369
[illegible].1.	Nomenclatură și structură	369
13.4.2.	Metode de obținere	371
13.4.3.	Proprietăți	372
13.5.	Compuși azoici	376
13.5.1.	Nomenclatură și structură	376
13.5.2.	Metode de obținere	376
13.5.3.	Proprietăți	377
13.6.	Arilhidrazine	378
13.6.1.	Monoarilhidrazine	379
13.6.2.	Diarilhidrazine	380
13.6.3.	Tetraarilhidrazine	380
13.7.	Oxime	381
14.	*COMPUȘI BIFUNCȚIONALI CU GRUPE FUNCȚIONALE DIFERITE*	384
14.1.	Aminoacizi	384
14.1.1.	Nomenclatură	384
14.1.2.	Metode de obținere	384
14.1.3.	Proprietăți fizice	385
14.1.4.	Caracterizări spectrale	386
14.1.5.	Proprietăți chimice	387
14.1.6.	Reprezentanți	391
14.1.7.	Proteide	395
14.2.	Aminoalcooli	399
14.2.1.	Metode de obținere	399
14.2.2.	Proprietăți	400
14.2.3.	Reprezentanți	400
14.3.	Aminofenoli	401
14.3.1.	Metode de obținere	401
14.3.2.	Proprietăți	402
14.3.3.	Reprezentanți	402
15.	*COMPUȘI ORGANICI CU SULF*	404
15.1.	Nomenclatură	404
15.2.	Tioli	405
15.2.1.	Metode de obținere	405
15.2.2.	Proprietăți fizice și caracterizări spectrale	406
15.2.3.	Proprietăți chimice	406
15.3.	Sulfuri	408

Pag.

15.3.1. Metode de obținere 408
15.3.2. Proprietăți fizice 408
15.3.3. Proprietăți chimice 409
15.4. Disulfuri și polisulfuri 410
15.5. Tioaldehide și tiocetone 411
15.6. Acizi sulfinici 411
15.7. Acizi sulfonici 412
15.7.1. Nomenclatură 412
7.2. Metode de obținere 412
.7.3. Proprietăți fizice 413
15.7.4. Proprietăți chimice 414

16. *COMPUȘI ORGANICI AI SILICIULUI, FOSFORULUI ȘI ARSENULUI* 418

16.1. Compuși organici ai siliciului 418
16.1.1. Nomenclatură și clasificare 418
16.1.2. Metode de obținere și proprietăți 419
16.2. Compuși organici ai fosforului 421
16.2.1. Compuși cu fosfor trivalent 423
16.2.2. Compuși ai fosforului cu număr de coordinație cinci 424
16.2.3. Compuși ai fosforului cu număr de coordinație patru 424
16.3. Compuși organici ai arsenului 426

17. *COMPUȘI ORGANOMETALICI* 429

17.1. Clasificare 429
17.2. Tipuri de legături carbon—metal 429
17.2.1. Legături ionice 429
17.2.2. Legături covalente (bicentrice bielectronice) 431
17.2.3. Legături cu deficit de electroni (policentrice localizate) 431
17.2.4. Legături nelocalizate în sisteme polinucleare 432
17.2.5. Legături dative cu participarea orbitalilor *d* ai metalului 432
17.3. Compuși organometalici ai metalelor alcaline 433
17.3.1. Compuși organolitici 433
17.3.2. Compuși organosodici și organopotasici 434
17.4. Compuși organometalici ai elementelor din grupa a doua 435
17.4.1. Compuși organomagnezieni 436
17.4.2. Compuși organomercurici 438
17.5. Compuși organometalici ai elementelor din grupa a treia 439
17.5.1. Compuși organoborici 440
17.5.2. Compuși organoaluminici 442

18. *HIDRAȚI DE CARBON (GLUCIDE)* 443

18.1. Nomenclatură 443
18.2. Clasificare 443
18.3. Monozaharide 443
18.3.1. Structura monozaharidelor 443
18.3.2. Proprietăți fizice 447
18.3.3. Proprietăți chimice 449
18.3.4. Metode de obținere 455

Pag.

18.3.5. Reprezentanți 457
18.3.6. Osamine (aminozaharide) 460
18.4. Oligozaharide 461
18.5. Polizaharide 463
18.5.1. Celuloza 464
18.5.2. Amidonul 469
18.5.3. Glicogenul 475
18.5.4. Dextranul 475

19. *COMPUȘI HETEROCICLICI AROMATICI* 476

19.1. Structură 476
19.2. Nomenclatură 477
19.3. Compuși heterociclici pentaatomici cu un heteroatom 479
19.3.1. Grupa furanului 479
19.3.2. Grupa tiofenului 482
19.3.3. Grupa pirolului 484
19.4. Compuși heterociclici pentaatomici cu doi heteroatomi (azoli) 493
19.4.1. Grupa oxazolului și izoxazolului 494
19.4.2. Grupa tiazolului 495
19.4.3. Grupa imidazolului 496
19.4.4. Grupa pirazolului 498
19.5. Compuși heterociclici pentaatomici cu trei heteroatomi 502
19.5.1. Grupa triazolilor 502
19.6. Compuși heterociclici pentaatomici cu patru heteroatomi 504
19.6.1. Grupa tetrazolului 504
19.7. Compuși heterociclici pentaatomici cu cinci heteroatomi 505
19.7.1. Pentazolii 505
19.8. Compuși heterociclici hexaatomici cu un heteroatom 506
19.8.1. Grupa piranului 506
19.8.2. Grupa piridinei 509
19.9. Inele cu șase atomi poliheteroatomice 519
19.9.1. Oxazine și tiazine 519
19.9.2. Diazine 521
19.10. Acizi nucleici 532

20. *COMPUȘI NATURALI CU SCHELET POLIIZOPRENIC* 538

20.1. Terpenoide 538
20.1.1. Monoterpenoide aciclice 539
20.1.2. Monoterpenoide monociclice 540
20.1.3. Monoterpenoide biciclice 542
20.1.4. Sesquiterpenoide 545
20.1.5. Diterpenoide 545
20.1.6. Triterpenoide 545
20.2. Carotenoide 546
20.2.1. Hidrocarburi carotenoidice (caroteni) 546
20.2.2. Xantofile 548
20.3. Steroide 548
20.3.1. Stereoizomerie 548
20.3.2. Steroli 550

Pag.

20.3.3. Acizi biliari 551
20.3.4. Hormoni sexuali 551
20.3.5. Hormoni corticosteroizi 552

21. *COLORANȚI* 554
21.1. Relații între structura moleculelor și culoare 554
21.2. Clasificare 556
21.3. Nomenclatură 557
21.4. Metode de obținere 558
21.4.1. Coloranți azoici 559
21.4.2. Coloranți arilmetanici 562
21.4.3. Coloranți azinici, oxazinici și tiazinici 566
21.4.4. Coloranți antrachinonici 567
21.4.5. Coloranți indigoizi 568

22. *COMPUȘI MACROMOLECULARI* 570
22.1. Clasificare 571
22.2. Metode de obținere 573
22.2.1. Polimerizarea monomerilor vinilici și dienici 573
22.2.2. Polimerizarea monomerilor nevinilici (poliadiția) 576
22.2.3. Copolimerizarea monomerilor nevinilici 576
22.2.4. Policondensarea 577
22.3. Proprietăți fizice 580
22.4. Proprietăți chimice 581
22.4.1. Reacții ale grupelor funcționale 582
22.4.2. Reacții de degradare 584
22.4.3. Reacții de reticulare 585
22.5. Reprezentanți 586
22.5.1. Polietilena 586
22.5.2. Polipropilena 588
22.5.3. Polistirenul 588
22.5.4. Policlorura de vinil 589
22.5.5. Politetrafluoretilena 589
22.5.6. Polidiene 590
22.5.7. Policarbonați 591

BIBLIOGRAFIE 593
INDEX ALFABETIC 595

1

INTRODUCERE

Chimia organică este una din ramurile chimiei ale cărei obiect și metodă de cercetare sînt demult bine definite.

Denumirea de *chimie organică* a fost folosită pentru prima oară de către Berzelius în tratatul său de chimie.

Berzelius spunea încă în anul 1808: „Chimia organică este o știință așa de particulară încît atunci cînd un chimist trece de la studiul substanțelor anorganice la acela al substanțelor organice, el păşeşte pe un teren cu totul nou". Chimia organică are aşadar o vechime de 170 de ani.

În timpuri și mai vechi obiectele din natură erau împărțite după proveniența lor în trei „regnuri": mineral, vegetal sau animal. După această clasificare, de exemplu K_2CO_3 era considerat o substanță vegetală, deoarece rezulta din cenușa plantelor, NH_3 și $Ca_3(PO_4)_2$ ca substanțe animale, pentru motive asemănătoare, în schimb acidul succinic izolat din chihlimbar era considerat o substanță minerală.

Deabia către sfîrșitul secolului al XVIII-lea începe să se facă o clasificare a substanțelor ținînd seama de compoziția lor: substanțele vegetale și animale care se asemănau au fost cuprinse într-o singură grupă și numite *substanțe organice* iar substanțele minerale în opoziție cu acestea, *substanțe anorganice*.

Lavoisier considera că substanțele anorganice sînt compuse din *radicali simpli* iar cele organice din *radicali compuși*. Prin radicali, Lavoisier, înțelegea părțile simple ale substanțelor (compuși ai elementelor C, H, O, N, P) care se unesc cu oxigenul pentru a forma oxizi și acizi.

Berzelius care menține concepția despre radicali organici consideră că deosebirea esențială dintre substanțele anorganice și cele organice constă în faptul că primele se pot obține în laborator în timp ce ultimele sînt numai produse ale ființelor vii. Din această cauză și sub influențele mistice ale vremii, Berzelius ajunge la concluzia că substanțele organice se formează în organismele vii, datorită unei forțe misterioase, „forța vitală".

Teoria forței vitale a fost curînd dezmințită prin sinteza unei substanțe organice, ureea, dintr-o substanță anorganică cianatul de amoniu, de către F. Wöhler, în anul 1828. Acestei sinteze i-au urmat altele dar scindarea chimiei în *anorganică* și *organică* a rămas definitivă. Criteriul de împărțire a substanțelor în organice și anorganice era (pe la mijlocul secolului trecut) numai compoziția lor. De atunci a rămas o definiție a chimiei organice care se mai folosește și astăzi: *chimia organică este chimia compușilor carbonului*. Chimia anorganică are drept obiect studiul tuturor celorlalte elemente (L. Gmelin, 1848; A. Kekulé, 1851). În această definiție se recunoaște unitatea științei chimice și nu se aduc argumente pentru împărțirea ei. Numărul mare de compuși organici (circa 4 000 000) în comparație cu numărul relativ limitat de compuși anorganici (circa 500 000) justifică menținerea și astăzi a divizării chimiei.

Definirea chimiei organice — „chimia compușilor carbonului" — nu este satisfăcătoare întrucît mulți compuși ai carbonului ca CO, CO_2, H_2CO_3, carbonații, CS_2, carburile, etc. ca și elementul carbon se tratează în cadrul chimiei anorganice.

Dintre elementele care intră alături de carbon în compoziția compușilor organici, cel mai frecvent întîlnit este hidrogenul. Se cunosc numai circa 500—600 de compuși organici care nu conțin hidrogen. O importanță deosebită au compușii carbonului cu hidrogenul, hidrurile carbonului sau hidrocarburile de la care se pot forma toți compușii organici prin reacții reale sau imaginare de înlocuire a atomilor de hidrogen cu alți atomi sau grupe de atomi. De aceea K. Schorlemmer (1889) definește chimia organică ca *chimia hidrocarburilor și a derivaților lor.* Această definiție scoate în evidență și rolul pe care îl are structura compușilor organici în definirea lor.

De altfel, încă de la jumătatea secolului trecut, chimiștii și-au pus problema dacă moleculele sînt o îngrămădire dezordonată de atomi reținuți prin forțe de atracție sau sînt particule cu o structură determinată.

Cercetători ca Frankland, Kekulé, Couper și Butlerov au ajuns la concluzia că moleculele substanțelor organice sînt constituite dintr-un anumit număr de atomi de carbon legați între ei astfel ca molecula să posede o structură chimică determinată care să se păstreze în toate stările de agregare. Structura chimică poate fi redată printr-o singură formulă chimică.

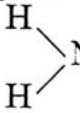
Butlerov formulînd *teoria structurii* în anul 1861 *preciza că structura unei substanțe organice se poate determina cunoscîndu-i proprietățile chimice și invers, cunoscîndu-i structura i se pot prevedea proprietățile chimice.*

Teoria structurii a fost dezvoltată în cadrul stereochimiei care se ocupă de aranjarea în spațiu a atomilor ce alcătuiesc molecula. O contribuție însemnată la dezvoltarea teoriei structurii a avut-o ipoteza lui Le Bel și Van't Hoff asupra configurației tetraedrice a atomului de carbon. În 1874 Van't Hoff a publicat lucrarea *Chimia în spațiu,* care a însemnat o contribuție însemnată la dezvoltarea stereochimiei.

Bogatul material experimental acumulat pînă la sfîrșitul secolului al XIX-lea pleda pentru existența unei structuri bine determinate a moleculelor dar nu se ajunsese la o teorie unitară privitoare la modul în care se leagă atomii între ei pentru a forma moleculele și la natura legăturii chimice.

Primul care a dat o interpretare naturii legăturii chimice a fost Lavoisier (1830), care sub influența descoperirilor din domeniul electrochimiei de la începutul secolului al XIX-lea *considera atomii sau radicalii pozitivi sau negativi, după cum aceștia se deplasează în timpul electrolizei spre catod sau spre anod.* După teoria dualistă a lui Lavoisier *combinațiile chimice se datorau atracției electrostatice între atomii sau radicalii de semn contrar.* Această teorie nu putea explica însă de ce, de exemplu, oxigenul electronegativ se combină energic cu sulful electronegativ și reacționează mult mai greu cu plumbul electropozitiv sau, cum clorul (sau oxigenul) electronegativ poate substitui hidrogen (electropozitiv) dintr-o moleculă de hidrocarbură (Dumas 1834).

Lipsurile *teoriei dualiste* au condus la elaborarea *teoriei* numite *unitară* (Gerhardt, Laurent, 1848) după care *substanțele sînt compuse din molecule unitare, cu atomii așezați într-o ordine determinată, dar necunoscută și nu din sisteme binare ca oxizii și sărurile cum presupunea teoria dualistă.*

Noua teorie care nu face nici-o presupunere asupra forțelor care unesc atomii între ei, se referă la acea parte a moleculei ce se modifică ușor în cursul reacțiilor chimice. Unele reacții ale compușilor organici, asemănîndu-se cu acelea ale compușilor anorganici simpli, aceștia din urmă au fost considerați *tipuri* (H—H, H—O—H,  , HCl) de la care derivă substanțele organice prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen cu radicali organici.

Teoria tipurilor a condus la precizarea noțiunilor de serie omoloagă, funcțiune chimică și valență.

În urma stabilirii tetravalenței atomului de carbon de către K e k u l é (1858) celor trei „tipuri" principale li s-a adăugat al patrulea, CH_4. K e k u l é a mai continuat însă să considere că formulele chimice sînt formule de reacție și nu formule de constituție în care să fie redată așezarea reală a atomilor unii față de alții.

C o u p e r (1858) are marele merit de *a* fi *semnalat* pentru prima oară, *pe lîngă tetravalența carbonului și proprietatea atomilor de carbon de a se lega între ei formînd catene. El reprezintă legarea atomilor între ei prin liniuțe de valență, reprezentare ce a rămas definitivă în chimie.*

Curînd, A. M. B u t l e r o v (1861) *dă o formă clară și generală teoriei structurii chimice,* teorie de o deosebită importanță pentru dezvoltarea ulterioară a chimiei organice.

Descoperiri ulterioare au arătat că legăturile chimice nu sînt de aceeași natură în toți compușii chimici. Astfel S. A r r h e n i u s (1887) a arătat că, în soluție, unii compuși nu se prezintă sub formă de molecule ci sub formă de ioni (acizii, bazele, sărurile). Ulterior s-a dovedit că majoritatea compușilor ionizați în soluție sînt compuși din ioni și în stare solidă, lichidă (topită) sau gazoasă.

În 1916 au fost descrise două tipuri de legături chimice: *legătura ionică* de către W. K o s s e l și *legătura covalentă* de către G. N. L e w i s. La acea dată erau cunoscute concepțiile lui R u t h e r f o r d și B o h r asupra structurii atomilor.

La sfîrșitul secolului al XIX-lea se puneau probleme privind structura moleculelor compușilor organici și nomenclaturii lor.

C o n s t a n t i n I s t r a t i, ales la Congresul internațional de chimie din 1889 de la Paris vicepreședintele secției pentru nomenclatură și apoi membru în comisia permanentă pentru nomenclatură, face o serie de propuneri, ca precizarea termenilor de amină, imină și amidă, indicarea poziției substituenților prin cifre etc., care au fost acceptate. În 1913, C. I s t r a t i, publică în limba română *Studiu relativ la o nomenclatură generală în chimia organică* rămînînd cea mai vastă lucrare (1 200 pag.) care s-a scris vreodată despre nomenclatura în chimia organică.

Progresele realizate timp de un secol în chimia organică au fost lente dar importante, ele permițînd o dezvoltare rapidă ulterioară. Numărul mare de reacții studiate și catalogate în secolul al XIX-lea, au servit în secolul nostru la stabilirea mecanismelor după care au loc, la precizarea structurii moleculelor. De asemenea, s-a trecut la studiul dinamicii reacțiilor. S-au perfecționat metodele analitice și s-au introdus în practica chimiei organice metode fizice de investigații ca spectrometria de absorbție în ultraviolet, vizibil și

infraroșu, spectrometria de rezonanță magnetică nucleară, de rezonanță electronică de spin, spectrometria de masă, refractometria, polarimetria, cromatografia (pe coloană, hîrtie și strat subțire), etc.

Laboratoarele de sinteză și analiză chimică organică sînt dublate de laboratoare de determinări fizice. Folosirea metodelor fizice în chimia organică au dus la dezvoltarea bazei teoretice și odată cu aceasta a industriei medicamentelor, compușilor macromoleculari (folosiți ca mase plastice, fibre sau cauciucuri), a detergenților, coloranților, pesticidelor etc.

În țara noastră activitatea de cercetare științifică în domeniul chimiei organice a început în laboratoarele Universităților fiind inițiată de cadre didactice în frunte cu profesori ca, Constantin Istrati, Ștefan Minovici, Eugen Angelescu, Costin Nenițescu la București, Anastasie Obregia și Constantin Gheorghiu la Iași, Adrian Ostrogovici și Ion Tănăsescu la Cluj.

În jurul nucleelor de cercetare din învățămîntul superior au fost create centre de cercetare ale Academiei RSR, iar astăzi există institute, centre și laboratoare de cercetare cu diferite profile de chimie organică (petrochimie, medicamente, compuși macromoleculari, lacuri și vopsele, coloranți, etc.).

2

STRUCTURA ATOMILOR

2.1. CONCEPȚIA CLASICĂ A STRUCTURII ATOMILOR

Teoria atomistă a filozofilor greci din antichitate (sec. V înaintea erei noastre) s-a impus în urma lucrărilor lui Dalton (1808) care au condus la definirea echivalentului chimic și la determinarea greutății relative a atomilor diferitelor elemente.

Descoperirile de la sfîrșitul secolului al XIX-lea și începutul secolului al XX-lea, ca descoperirea electronului (Thomson și Wiechert, 1897), a legilor cantitative ale electrolizei, a trecerii curentului electric prin gazele rarefiate și radioactivitatea au dus la concluzia că *atomii sînt divizibili.*

Rutherford (1911) considera atomul ca un sistem planetar în care nucleul atomului se găsește în centrul sistemului iar electronii gravitează pe orbite circulare în jurul său.

Modelul atomic al lui Rutherford a fost completat de către Bohr și Sommerfeld.

N. Bohr (1913), pentru explicarea structurii atomului de hidrogen, pornește de la următoarele postulate:

— electronul se mișcă pe o orbită permisă fără să radieze energie;

— orbitele se găsesc la o anumită distanță față de proton. Conform legii lui Coulomb între electron și proton există o forță de atracție egală cu e^2/r^2. Forța centrifugă menține însă în echilibru electronul, în mișcarea sa pe orbită: $\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$ (m = masa electronului, v = viteza electronului);

— cînd un electron sare de pe o orbită pe alta, emite sau absoarbe o singură cuantă de energie radiantă $\Delta E = h\nu$ (în care ΔE este diferența de energie între două orbite succesive).

Poziția liniilor din spectrul hidrogenului a confirmat teoria lui Bohr. Cu ajutorul datelor spectrale și a altor proprietăți s-a stabilit și structura altor atomi.

Noile modele atomice au fost folosite de către N. G. Lewis, Berkeley și W. Kossel (1916) la explicarea proprietăților chimice ale atomilor și ionilor.

Teoria lui Kossel, care se bazează pe tabelul lui Mendeleev și faptul că gazele rare sînt foarte stabile chimic, este folosită și astăzi cînd atribuim atomilor următoarea structură:

— atomul se prezintă ca un sistem planetar format dintr-un nucleu central în jurul căruia gravitează electronii; masa sistemului este concentrată aproape în întregime în nucleu;

— nucleul este format din protoni (încărcați pozitiv) și neutroni (lipsiți de sarcină electrică);

— numărul electronilor ce gravitează în jurul nucleului fiind egal cu al protonilor din nucleu, atomii sînt neutri;

— numărul neutronilor modifică masa atomică dînd naștere la izotopi, fără a modifica sensibil proprietățile chimice;

— electronii sînt distribuiți în jurul nucleului în straturi concentrice, notate cu K, L, M, N, O (de la centru spre exterior), caracterizate prin nivele energetice diferite. Pe stratul K pot exista doi electroni, pe L opt iar pe M optsprezece electroni. Straturile se împart în substraturi;

— fiecare electron este caracterizat prin patru numere cuantice introduse de Bohr, n, m, l, s;

— proprietățile chimice ale atomilor sînt determinate de structura stratului electronic periferic;

— pe ultimul strat se pot găsi electroni neîmperechiați numiți *electroni de valență* și *electroni asociați* sub formă de *dublet* care pot și ei participa la formarea de legături chimice;

— în cursul transformărilor chimice atomii au tendința de a trece la configurația gazului nobil corespunzător (cu 2 sau 8 electroni pe ultimul strat), prin pierdere sau cîștig de electroni.

Elementele din stînga tabelului lui M e n d e l e e v avînd tendința de a pierde electroni se numesc *electropozitive*, iar cele din partea dreaptă avînd tendința de a cîștiga electroni se numesc *electronegative*.

Modelul atomic B o h r-S o m m e r f e l d poate fi aplicat numai atomului de hidrogen și ionilor hidrogenoizi (avînd un singur electron). Cercetările au arătat că legile după care se mișcă electronii pe orbite în jurul nucleului sînt mai complicate decît legile mișcării planetelor, mișcarea microobiectelor fiind supusă altor legi decît mișcarea macroobiectelor.

Teoria clasică nu ținea seama de faptul că atomii nu sînt niciodată izolați. Cîmpurile electrice create de nuclee și de electroni putînd acționa asupra electronilor atomilor vecini deviindu-i cînd într-o parte cînd în alta, din drumul lor pe orbite. De aceea s-a renunțat la concepția după care electronii se mișcă pe anumite orbite determinate și s-a admis *difuziunea orbitelor*.

Electronii rotindu-se în jurul nucleului cu viteze foarte mari (10^{13} — 10^{15} rotații/s), nu este posibilă determinarea poziției unui electron față de nucleu într-un moment dat. Cu ajutorul radiațiilor electromagnetice de frecvență înaltă (analiză roentgenografică) se poate determina o concentrație medie în timp, la o anumită distanță de nucleu.

2.2. CONCEPȚIA MODERNĂ A STRUCTURII ATOMILOR

Folosind metodele mecanicii cuantice aplicate de E. S c h r ö d i n g e r din 1926 au fost reconsiderate unele noțiuni fundamentale din fizica subatomică. Astfel *orbita electronică*, considerată mai înainte ca o traiectorie a electronului în jurul nucleului, este în lumina mecanicii cuantice un *nor electronic*.

În mișcarea sa perinucleară, electronul prezintă un caracter dublu corpuscular și ondulatoriu. Lungimea de undă se poate calcula cu ajutorul relației lui L. d e B r o g l i e:

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

în care: h este constanta lui P l a n c k ($6{,}62 \cdot 10^{-27}$ erg/s); m — masa electronului și v-viteza sa. Pe de altă parte, lungimea orbitei electronice este un multiplu al lungimii de undă a electronului.

$$2\pi r = n\lambda,$$

în care n este un număr întreg și mic (din șirul numerelor naturale 1, 2, 3 ...).

Înlocuind în relația lui L. d e B r o g l i e se poate scrie:

$$2\pi r = n \frac{h}{mv},$$

de unde:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}.$$

Se poate trage concluzia că electronul se poate mișca numai pe acele orbite de-a lungul cărora momentul cantității de mișcare a electronului, mvr este un multiplu de $h/2\pi$.

Pentru fenomenele ondulatorii tridimensionale, la care funcția de undă se notează cu ψ, suma derivatelor parțiale ale funcției este numită operator L a p l a c e sau laplaceian și se reprezintă în coordonate rectangulare prin expresia:

$$\Delta\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}.$$

Înlocuind în ecuația undei descrise de electroni de-a lungul orbitei în jurul nucleului:

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi = 0,$$

pe λ cu valoarea sa din relația lui L. d e B r o g l i e se obține:

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2}\psi = 0.$$

Energia cinetică a electronului este $mv^2/2$ sau diferența dintre energia totală a particulei (E) și energia ei potențială $\left(V = -\frac{e^2}{r}\right)$. Făcînd înlocuirea corespunzătoare în ecuația precedentă rezultă ecuația lui S c h r ö d i n g e r:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0,$$

sau

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V) = 0.$$

Funcția de undă ψ este o măsură a amplitudinii undei electronice în orice punct al spațiului (de coordonate x, y, z) din jurul nucleului.

Ecuația lui S c h r ö d i n g e r, fiind o ecuație diferențială de ordinul doi, nu poate fi rezolvată cu exactitate pentru sisteme ce conțin mai mult de două particule. Ea are un număr mare de soluții posibile. Prin integrare se obțin soluții cu semnificație fizică numai pentru anumite valori ale energiei totale E, numite valori proprii. Din calcule rezultă că funcția de undă, care descrie o stare staționară a electronului într-un cîmp de forțe centrale, este caracterizată prin trei numere cuantice. Orbitele electronice din teoria lui B o h r sînt înlocuite în mecanica cuantică prin funcții de undă ale unor stări staționare, numerele cuantice din teoria lui B o h r corespund numerelor cuantice ale funcției de undă.

Conform principiului nedeterminării al lui W. H e i s e m b e r g, poziția și energia unui electron nu pot fi determinate simultan cu orice precizie. Această dificultate este datorată dualității cuantic-ondulatorie a electronului.

Pentru diferite valori ale energiei totale E, determinate de valorile numărului cuantic principal (n), 1, 2, 3 ... prin integrarea ecuației de undă a lui S c h r ö d i n g e r, se obțin 1, 4, 9, 16, 25 ... n^2 soluții numite *orbitali*. Orbitalii cu același număr cuantic n formează împreună un strat, în cadrul căruia ei se diferențiază prin valoarea energiei proprii.

Pe lîngă semnificația matematică, *orbitalul are și o semnificație fizică reprezentînd un anumit volum din spațiu în care electronul poate să se găsească cu maximă probabilitate.* Acolo unde probabilitatea de a se găsi un electron este mare, spunem că densitatea electronică este mare și invers.

Cele patru numere cuantice au semnificații diferite.

Numărul cuantic principal n, indică mărimea norului electronic (orbitalului) și poate lua valorile 1, 2, 3, ... 7, dar nu zero, corespunzînd celor 7 perioade ale sistemului periodic. În locul cifrelor se folosesc adesea literele K, L, M, N, O, P, Q. Pentru chimia organică prezintă interes mai ales atomii cu n egal cu 1, 2 și 3.

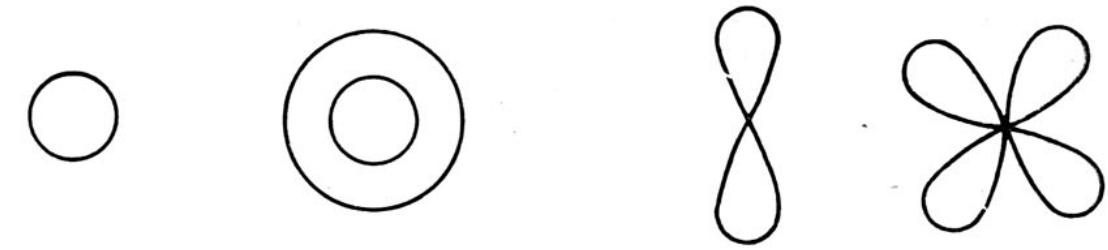


Fig. 1. Formarea orbitalilor atomici în funcție de valoarea numerelor cuantice:
a — orbital 1*s*; *b* — orbitali 1*s* și 2*s*; *c* — orbital 2*p*; *d* — orbital 3*d*.

Numărul cuantic azimutal l, indică forma orbitalului care poate fi sferică, bilobară sau mai complicată și poate avea valori pozitive mai mici decît ale lui n: 0, 1, 2 ... $n-1$, care se notează de obicei cu litere: s, p, d, f.

Pentru $n = 1$ $l = 0$

$n = 2$ $l = 0$, $l = 1$.

Pentru $n = 1$ și $l = 0$ orbitalul s are nivelul energetic cel mai scăzut; el corespunde stării fundamentale neexcitate a atomului de hidrogen și are forma unei sfere (fig. 1).

Pentru $n = 2$, orbitalul 2*s* este concentric cu orbitalul 1*s* iar orbitalul 2*p* are o formă bilobară. Cei doi lobi de formă sferică sau alungită sînt separați printr-un plan nodal, care trece prin centrul nucleului, plan în care densitatea electronului este nulă. Cei doi lobi sînt antisimetrici, ei nu pot fi ocupați simultan.

Numărul cuantic magnetic, m, indică orientarea orbitalului în spațiu și poate avea valorile $0, \pm 1, \pm 2 \ldots \pm l$. Fiecărei valori a lui m îi corespunde o anumită poziție în spațiu a norului de electroni față de un cîmp magnetic.

Pentru $n=2$ sînt posibili 4 orbitali (n^2) care au aceeași energie dar care se deosebesc între ei prin geometria lor; un orbital 2*s* cu simetrie sferică și trei orbitali 2*p* cu simetrie bilobară corespunzători celor trei valori ale lui m ($-1, 0, +1$) orientați în spațiu după cele trei axe de coordonate x, y, z (fig. 2).

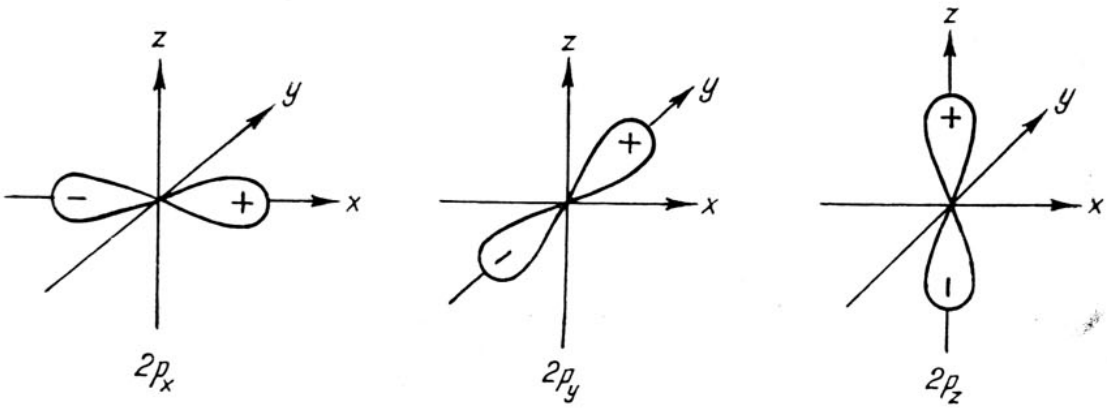


Fig. 2. Reprezentarea schematică a celor trei orbitali. $2p_x$, $2p_y$ și $2p_z$.

Pentru $n=3$ există un orbital sferic $3s$, 3 orbitali bilobari ($3p_x$, $3p_y$, $3p_z$) și 5 orbitali tetralobari. Cei patru lobi ai fiecărui orbital sînt separați prin două plane nodale ce se intersectează prin nucleul atomic (fig. 3).

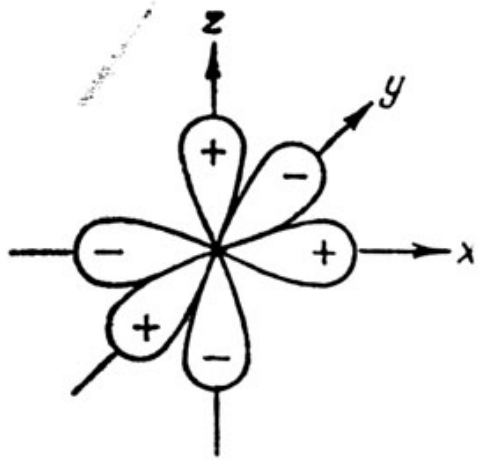


Fig. 3. Orientarea în spațiu a celor trei orbitali $2p$.

Numărul cuantic de spin s *indică direcția spinului electronului* și poate lua valorile $\pm 1/2$.

Conform principiului excluziunii al lui P a u l i, doi electroni ai aceluiași atom nu pot avea toate numerele cuantice identice, astfel *fiecare orbital este ocupat de cel mult doi electroni de spin opus*, semnele funcției Ψ fiind reprezentate în lobii respectivi prin plus și minus.

Electronii cu aceeași valoare pentru numărul cuantic principal n, fac parte din același strat, cei cu aceeași valoare pentru n și l fac parte din același substrat, iar o pereche de electroni (cu numere cuantice de spin diferite) cu aceeași valoare pentru n, l și m ocupă același orbital.

TABELA 1

Orbitalii straturilor K și L (ai atomului de neon)

n	1	2			
l	0	0	1		
m	0	0	-1	0	$+1$
s	$+1/2$ $-1/2$	$+1/2$ $-1/2$	$+1/2$ $-1/2$	$+1/2$ $-1/2$	$+1/2$ $-1/2$
Simbol	$1s^2$ ⇅	$2s^2$ ⇅	$2p_x^2$ ⇅	$2p_y^2$ ⇅	$2p_z^2$ ⇅
	Stratul K	Substratul I	Substratul II		
		Stratul L			

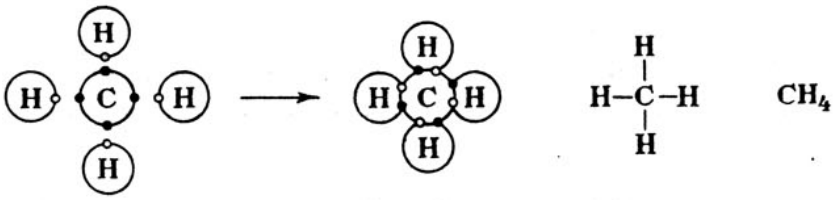
3

STRUCTURA MOLECULELOR

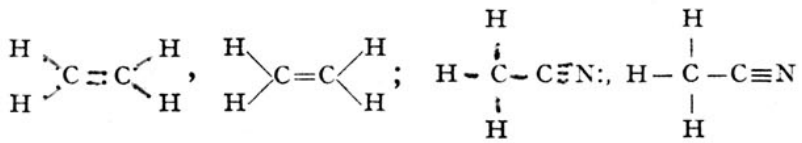
3.1. FORMAREA MOLECULELOR

Cunoscîndu-se structura atomului s-a putut pune în evidență faptul că în transformările chimice au rol electronii periferici numiți *electroni de valență.*

În compușii organici, frecvent întîlnită este *legătura covalentă* care ia naștere cum arăta L e w i s (1916) prin punerea în comun a cîte unui electron de la fiecare atom care participă la legătură (simplă), ca de exemplu:



După L e w i s, legăturile covalente duble și triple se formează prin punerea în comun a cîte doi și respectiv trei electroni de la fiecare atom, cele două legături care formează legătura dublă și cele trei legături care formează legătura triplă fiind echivalente.



Astăzi este dovedit experimental că aceste legături nu sînt echivalente.

În unele combinații organice este întîlnită și *legătura dativă* (*semipolară*) care se realizează între doi atomi cu electronegativități diferite, un dublet electronic al atomului donor integrîndu-se în stratul periferic al atomului acceptor, dar aparținînd ambilor atomi. Atomul donor are un deficit de sarcină negativă iar acceptorul un surplus. Astfel de legături se stabilesc între oxigen și atomi de azot, sulf, fosfor sau între bor, aluminiu ori galiu și molecule care conțin atomi donori de electroni:

$$R_3\ddot{N}: + BF_3 \longrightarrow R_3N:BF_3$$

$$R_2\ddot{O}: + BF_3 \longrightarrow R_2\ddot{O}:BF_3$$

Admițînd într-o primă aproximație că electronii noii legături sînt egal repartizați între cei doi atomi, atomul donor capătă o sarcină pozitivă iar al doilea o sarcină negativă, de exemplu:

$$R_3\overset{+}{N} \longrightarrow \overset{-}{B}F_3 \qquad R_3N \longrightarrow BF_3$$

O astfel de legătură, poate fi considerată ca o dublă legătură constituită dintr-o legătură de doi electroni (covalență) și o pereche de ioni (electrovalență); ea se formulează cu ajutorul unei săgeți îndreptată de la atomul donor spre cel acceptor de ioni și se numește adesea *legătură semiionică.*

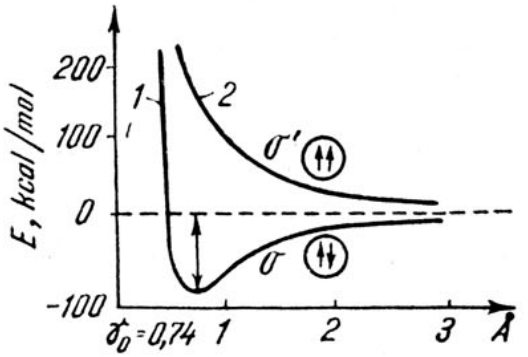


Fig. 4. Variația energiei potențiale a doi atomi de hidrogen cu distanța r dintre nuclee: *1* — curba ce reprezintă starea de legătură; *2* — starea de antilegătură.

Teoria clasică a legăturii covalente nu explică care sînt forțele care intervin la punerea în comun a electronilor, După teoria lui L e w i s, dubletul electronic care reunește cele două nuclee ocupă o poziție determinantă față de acestea.

Tratarea mecanic-cuantică a legăturii covalente a dus la concluzia că ea se prezintă sub forma unui nor electronic și se formează numai dacă orbitalii celor doi electroni se acoperă complet; cu alte cuvinte, are loc fuziunea a doi orbitali atomici într-un *orbital molecular* (ce corespunde spațiului în care probabilitatea prezenței dubletului electronic este maximă).

Orbitalii moleculari pot avea o energie mai scăzută sau mai ridicată decît a orbitalilor atomici din care s-au format; cei cu energie scăzută, corespunzători unei stări de atracție, sînt numiți *orbitali de legătură*, iar cei cu energie mai ridicată corespunzători unei stări de respingere, sînt numiți *orbitali de antilegătură*.

În figura 4 este reprezentată variația energiei potențiale a doi atomi de hidrogen în funcție de distanța (r) dintre nuclee.

Punctul de pe curba 1, unde energia este minimă, corespunde la o distanță internucleară de 0,74 Å. Depărtarea nucleelor duce la creșterea energiei potențiale și, de asemenea, apropierea (comprimarea lor) duce la o creștere foarte mare a energiei potențiale. Aceasta corespunde cazului cînd cei doi electroni (ai moleculei de hidrogen) au spini antiparaleli.

Curba 2 arată o scădere continuă a energiei potențiale cu creșterea distanței dintre nuclee, caz ce corespunde electronilor cu spini paraleli. Densitatea electronică din spațiul internuclear scăzînd, atomii se resping.

Într-o reprezentare mai schematică, formarea orbitalilor moleculari poate fi redată ca în figura 7.

Ceea ce determină formarea legăturilor chimice este atracția dintre electroni și nucleele atomilor. Electronii participanți la formarea legăturii se află în anumite perioade de timp în spațiul dintre nuclee, le atrag și acestea atrag electronii formînd un singur sistem. O astfel de legătură este electrodinamică și nu ionică.

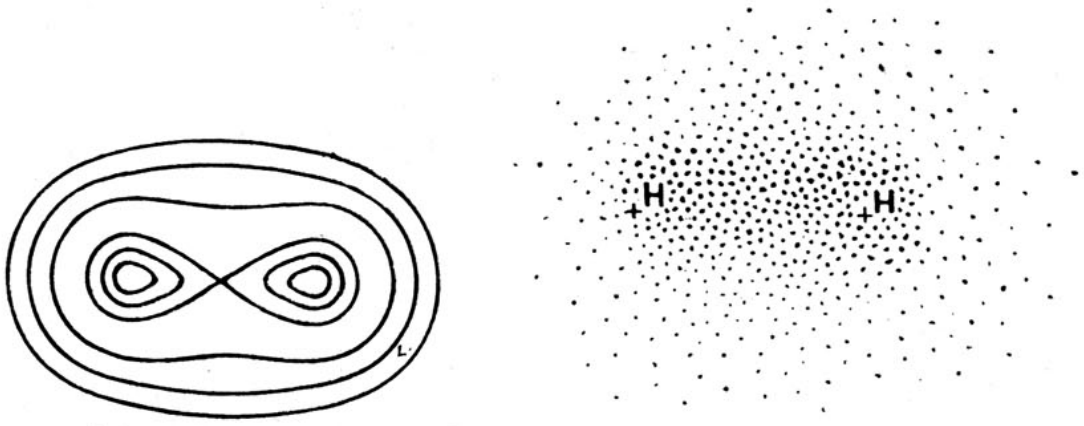


Fig. 5. Reprezentări ale distribuției densității electronice în molecule de hidrogen (orbital de legătură σ).

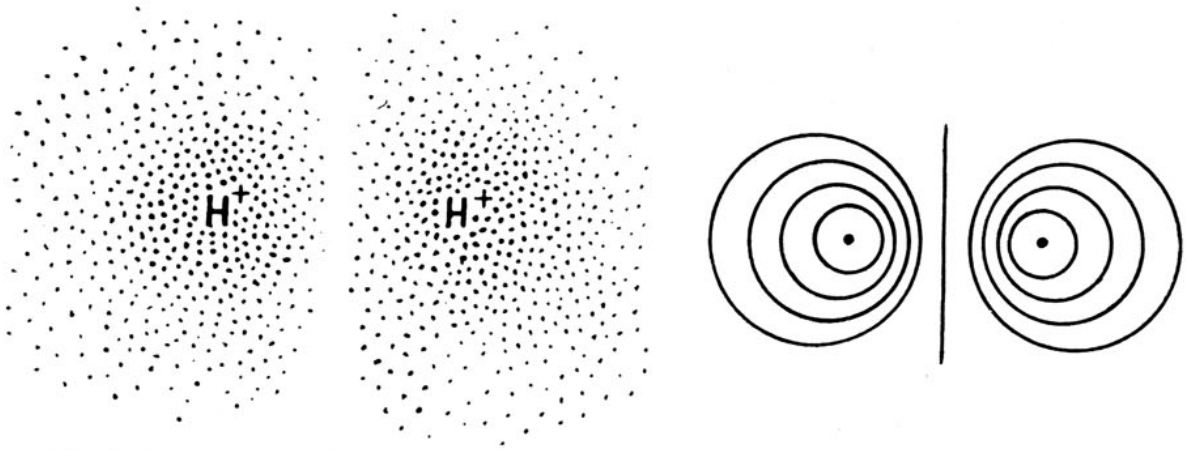


Fig. 6. Reprezentări ale distribuției densității electronice în stare de repulsie a unui sistem format din doi atomi de hidrogen (orbital de antilegătură σ*).

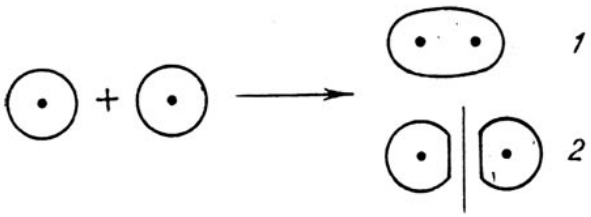


Fig. 7. Reprezentarea schematică a unui orbital:
1 — de legătură σ; *2* — de antilegătură σ.*

Determinarea experimentală a energiei de formare a moleculei de hidrogen a condus la valoarea 102,6 kcal/mol. Prin calcul, ținîndu-se seama numai de interacțiunea dintre nuclee și electroni, s-a găsit o valoare ce reprezintă numai 80% din cea găsită experimental. Aceasta arată că mai sînt și alți factori, pe lîngă atracție, care contribuie la formarea moleculei.

Tratarea moleculei de hidrogen după *metoda legăturilor de covalență* (W. Heitler, F. London, 1927, J. K. Slater, L. Pauling, 1931) conduce tot la concluzia că există două stări electronice, una săracă în energie care corespunde legăturii și alta bogată în energie care nu duce la formarea legăturii.

Legătura covalentă rezultată din intrepătrunderea celor doi orbitali *s* ai hidrogenului este numită legătură σ. Și alți atomi pot fi legați prin legături σ provenite din contopirea unui orbital *s* cu un orbital *p* sau din doi orbitali *p* (fig. 8).

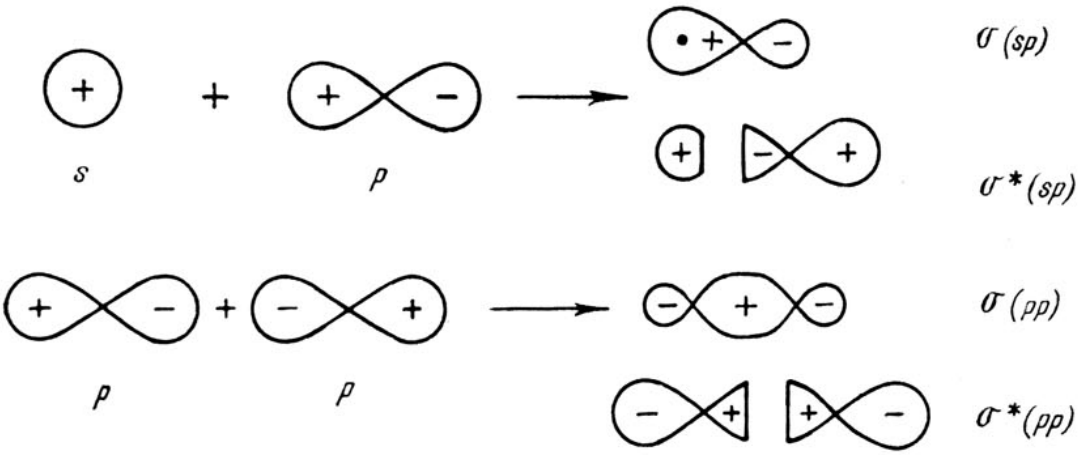
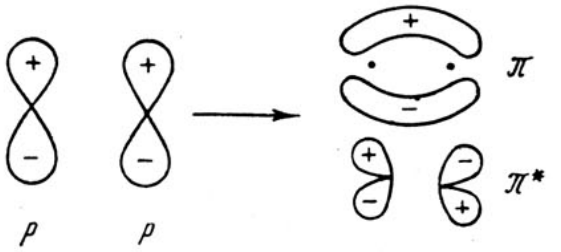


Fig. 8. Reprezentarea schematică a orbitalilor *sp* și *pp*.

Fig. 9. Cuplarea de-a lungul axei de simetrie a doi orbitali *p*.



Orbitalii atomici *p* pot forma orbitali moleculari în două moduri diferite în funcție de simetria lor. Cînd doi orbitali *p* se intrepătrund de-a lungul axei de simetrie comune se formează un orbital de legătură σ (*pp*) și altul de antilegătură σ* (*pp*). Cînd cei doi orbitali atomici *p* sînt orientați paralel în spațiu, intrepătrunderea lor este maximă, rezultă orbitali moleculari de legătură π și de antilegătură π*. Orbitalul molecular are ca și orbitalii atomici din care s-a format doi lobi (fig. 9).

3.2. INTERPRETAREA MECANIC-CUANTICĂ A UNGHIURILOR DE VALENȚĂ

Orbitalii avînd o anumită formă și orientare în spațiu (ce depind de valoarea pe care o au numerele cuantice *l* și *m*) *acoperirea maximă* a celor doi orbitali care provin de la atomi diferiți, poate fi realizată numai dacă orbitalii au o anumită orientare spațială. Unghiurile de valență și deci forma geometrică a moleculelor vor depinde așadar de stările cuantice (*s*, *p*, *d*, etc...) ale electronilor care formează legătura.

Interpretarea mecanic-cuantică a unghiurilor de valență concordă cu datele experimentale. Cu ajutorul difracției razelor *X* sau a electronilor s-a constatat, de exemplu, că moleculele triatomice al căror atom central se găsește în grupa a 6-a a sistemului periodic, sînt triunghiulare (H_2O, H_2S) iar cele ale cărui atom central se găsește în grupa a 2-a sînt liniare ($ZnCl_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$) și că dacă atomul central face parte din grupa a IV-a, moleculele sînt tetraedrice.

3.3. HIBRIDIZARE

Atomul de carbon, cu un înveliș de 6 electroni are în starea fundamentală pe primul strat doi electroni ($1s^2$) cu spini antiparaleli, iar pe al doilea strat doi electroni cu spin opus ($2s^2$) și doi electroni cu spin paralel ce ocupă orbitalii $2p_x$ și $2\ p_y$. Între orbitalii $2s$ și $2p$ fiind o diferență de energie ar fi fost de așteptat ca un atom de carbon să se combine prin legături σ(sp) cu doi atomi de hidrogen, formînd o moleculă „CH_2". O pereche de electroni neparticipanți ar rămîne în stratul $2s$ într-un orbital de nelegătură; cele două legături C—H ar forma între ele ca și orbitalii din care provin un unghi de 90°.

Se știe însă din constatări experimentale că atomul de carbon se combină cu patru atomi de hidrogen și că cele patru valențe sînt echivalente. Există și un număr mic de combinații în care atomul de carbon este bivalent, așa cum prevede starea fundamentală, ca în oxidul de carbon, carbilamine și carbene (pag. 312) dar acestea posedă o mare reactivitate datorită orbitalului *p* necompletat (tabela 2).

Distribuția electronilor atomului de carbon în starea fundamentală și excitată

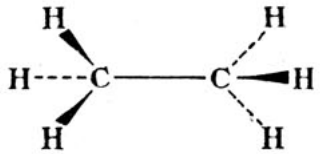
Straturi	$n = 1$ *K*	$n = 2$ *L*			
Atomul de carbon în starea fundamentală $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$	$1s^2$ ⇅	$2s^2$ ⇅	$2p_x$ ↓	$2p_y$ ↓	$2p_z$ ○
Atomul de carbon în starea excitată $1s^2$ $2s$, $2p^3$,	$1s^2$ ⇅	$2s$ ↓	$2p_x$ ↓	$2p_y$ ↓	$2p_z$ ↓

De aceea se consideră că sub influența orbitalilor cu care intră în combinație, orbitalul $2s$ al carbonului se contopește cu cei trei orbitali $2p$ dînd patru orbitali degenerați, identici ca energie și geometrie numiți *orbitali hibridizați*. Noii orbitali formați sînt numiți sp^3 întrucît provin dintr-un orbital s și trei orbitali p, iar *hibridizarea* este numită *tetraedrică* sau *tetragonală* datorită orientării orbitalilor hibridizați spre vîrfurile unui tetraedru regulat (fig. 10).

Hibridizarea sp^3 se produce cînd atomul de carbon se leagă de alți patru atomi prin legături σ. Între legături, în moleculele simetrice (CH_4, CCl_4), unghiurile au valoarea de 109°28′. În molecule asimetrice ca CHFClBr, valoarea unghiurilor variază între 106 și 113°, așa cum s-a dovedit cu ajutorul difracției de raze X sau de electroni.

Pentru a ridica electronii de la nivelul orbitalului s la nivelul orbitalului sp^3, se consumă energie, numită *energie de promovare*, care este acoperită de energia produsă la formarea celor patru legături σ.

Orbitalii hibridizați se pot combina și între ei pentru a forma o legătură σ, ca de exemplu în molecula de etan.



În această reprezentare a moleculei etanului sînt desenate numai axele orbitalilor sp^3 (linia plină în planul hîrtiei, cele groase spre cititor iar cele punctate spre spatele hîrtiei). Cele două grupe CH_3 se pot roti una față de cealaltă datorită simetriei elipsoidală a legăturilor σ ce permit rotația liberă a atomilor pe care-i unesc.

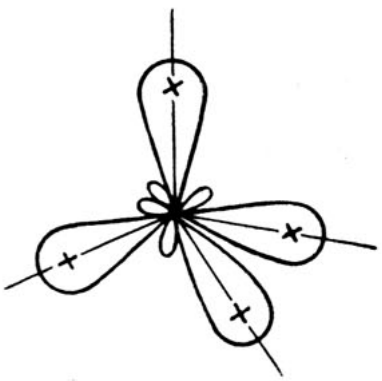


Fig. 10. Orientarea orbitalilor hibridizați sp^3 spre vîrfurile unui tetraedru regulat.

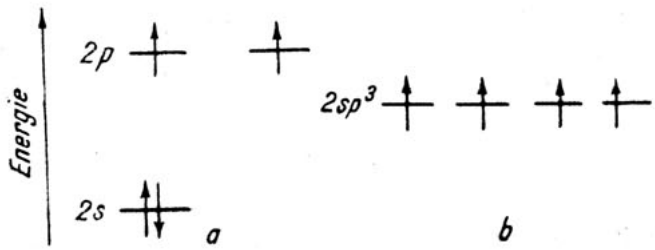


Fig. 11. Configurațiile electronice la atomul de carbon:
a — în stare fundamentală; *b* — hibridizat sp^3.

Fig. 12. Orientarea orbitalilor în molecula de etenă:
a — orbitalii *p* ai celor doi atomi de carbon înainte de contopire în molecula etenei; *b* — orbitalii legăturii π din molecula etenei. Orbitalii π*, de antilegătură, nu sînt reprezentați.

Hibridizarea trigonală (sp^2). Prin combinarea orbitalului 2*s* al carbonului cu doi orbitali 2*p* rezultă trei orbitali hibrizi echivalenți, care asigură formarea a trei legături σ în compușii nesaturați. Un orbital *p* rămîne neschimbat (pur).

Cei trei orbitali hibrizi sînt situați în același plan și formează între ei un unghi de 120°.

În molecula etenei, de exemplu, cei doi atomi de carbon hibridizați sp^2 sînt legați printr-o legătură σ, rezultată prin contopirea a doi orbitali hibridizați, cîte unul de la fiecare atom de carbon. Ceilalți patru orbitali sp^2 sînt legați fiecare de cîte un atom de hidrogen (fig. 12).

Orbitalii nehibridizați (ocupați fiecare de cîte un electron) se contopesc formînd o legătură numită π. Pentru ca intrepătrunderea să fie maximă cei doi orbitali *p* sînt paraleli. Din această cauză cei 6 atomi legați prin legături σ sînt obligați să se plaseze în același plan (fig. 13). Rotirea liberă în jurul legăturii C=C este împiedicată de existența coplanară a orbitalilor *p* pentru deplasarea cărora ar fi necesar consum de energie.

Legături π se găsesc și în alte legături duble ale elementelor din perioada a II-a, ca: C=O C=N, N=N, și N=O.

Hibridizarea digonală (sp^1). Prin combinarea orbitalului 2*s* cu un singur orbital *p* rezultă doi orbitali hibrizi *sp* care au o formă asemănătoare cu cei obținuți în urma hibridizării sp^3 dar formează între ei un unghi de 180°. Acest tip de hibridizare se întîlnește la compușii cu triplă legătură C≡C, C≡N.

În molecula de acetilenă HC≡CH, atomii de carbon sînt legați între ei printr-o legătură σ (formată din orbitalii hibrizi) și prin două legături π (formate din orbitalii *p* puri), iar de atomii de hidrogen prin legături σ (formate din orbitali hibrizi). Configurația moleculei este liniară, cu cei patru atomi situați pe o dreaptă (fig. 14).

Planurile nodale ale legăturilor π sînt perpendiculare unul pe altul (fig. 15).

Obișnuit redăm dublele și triplele legături dintre atomii de carbon prin două sau trei liniuțe dar acestea nu reprezintă legături identice, dubla legătură, fiind de fapt o legătură σπ iar tripla legătură σ2π.

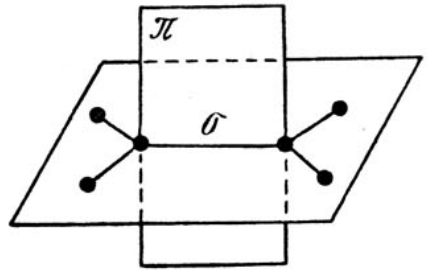


Fig. 13. Planul orbitalului molecular al legăturii π perpendicular pe planul legăturii σ.

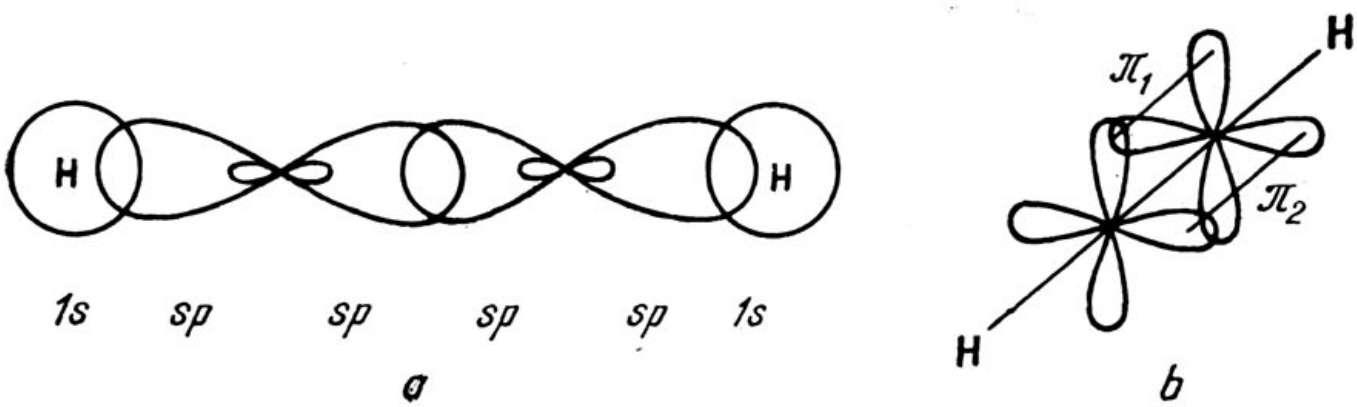


Fig. 14. Formarea legăturilor σ și π în molecula acetilenei:
a — orbitalii hibridizați *sp* în stare premergătoare formării triplei legături; *b* — cuplarea celor două perechi de orbitali *p*.

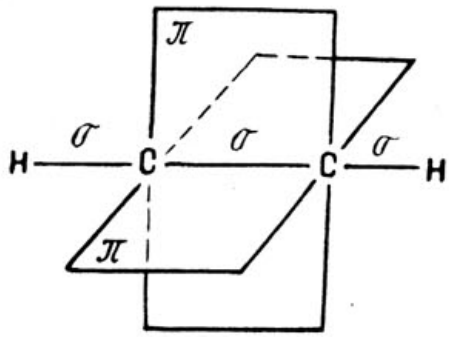


Fig. 15. Planurile legăturilor π, intersectînd cu legătura σ_{C-C}, din molecula acetilenei.

Conținutul de orbital *s* în orbitalii hibridizați sp^2 și *sp* fiind mai mare ($^1/_3$ și respectiv $^1/_2$ orbitali *s*) decît în cei hibridizați sp^3 ($^1/_4$ orbital *s*), iar orbitalii *s* fiind mai apropiați de nucleu și mai puternic atrași, energiile de legătură sînt mai mari și distanțele interatomice mai mici, de exemplu:

	H_3C-CH_3	$H_2C=CH_2$	$HC\equiv CH$
Distanțe interatomice, Å	1,54	1,34	1,20
Energii de legătură, E_l (între atomii de C), kcal/mol.	83	140,9	194

Valoarea energiei de legătură a dublei legături este mai mică decît dublul, iar a triplei legături mai mică decît triplul celei a legăturii simple.

Legături duble și triple, cu implicarea orbitalilor *p*, pot forma numai atomii cu volum mic, cum sînt cei din perioada a 2-a, (C, N, O). Atomii voluminoși ca cei de Si, Ge, Sn, As, Sb, nu formează legături duble π(*pp*) deoarece orbitalii *p* rămași nehibridizați sînt prea distanțați pentru a forma orbitali moleculari π.

Însușirea atomului de carbon de a forma legături duble cu el însuși sau cu oxigenul și azotul explică existența numărului mare de compuși organici și a proprietăților lor diferite de ale altor compuși chimici.

4

IDENTIFICAREA ŞI DETERMINAREA STRUCTURII COMPUŞILOR ORGANICI

Numărul mare de compuşi organici pune problema separării unuia de ceilalţi, determinarea structurii lor şi găsirea unei nomenclaturi care să permită comunicarea între cercetătorii chimişti.

Pentru stabilirea structurii unui compus este necesară în prima etapă analiza chimică, calitativă şi cantitativă, în vederea stabilirii formulei brute şi a formulei moleculare. Adesea, compusul cercetat se găseşte în amestec cu alţi compuşi şi de aceea este necesară izolarea lor, operaţie care se realizează pe seama diferenţelor între proprietăţile fizice. Astfel, pentru lichide se foloseşte *distilarea şi rectificarea, distilarea extractivă, extracţia selectivă, cromatografia preparativă* etc., pentru produsele solide *cristalizarea fracţionată, sublimarea, extracţia fracţionată, cromatografia* etc., iar pentru cele gazoase *distilarea sub presiune, adsorbţia selectivă şi cromatografia de gaze.*

Unele constante fizice ale compuşilor organici constituie criterii de puritate sau de identificare, ca temperatura de fierbere, temperatura de topire solubilitatea, densitatea, indicele de refracţie.

4.1. FORMULA BRUTĂ

În formula brută (empirică) a unei substanţe se arată numai care sînt elementele (folosind simbolurile lor) şi în ce raport se găsesc ele în masa substanţei, fără a se preciza şi numărul real al atomilor ce alcătuiesc molecula.

Formula brută se stabileşte folosind rezultatele analizei calitative şi cantitative ale compusului organic, perfect pur, rezultat dintr-o sinteză sau prin extracţie din produse naturale.

Analiza elementară calitativă, *stabileşte care sînt atomii (elementele) ce compun molecula compusului cercetat.*

Identificarea elementelor ce intră frecvent în compuşii organici (C, H, O, N, S, halogeni, P) se bazează pe trecerea acestora în combinaţii ionizabile, solubile în apă, prin dezagregare sau mineralizare. Noii compuşi sau ionii (CO_2, H_2O, CN^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} etc.) sînt identificaţi folosind reacţiile specifice anorganice.

Analiza elementară cantitativă *indică rapoartele cantitative, exprimate procentual, dintre atomii compusului organic cercetat.*

Principiul metodei elaborată de J. Liebig (1830) constă în descompunerea termică a compusului organic la 700—900°C în curent de oxigen şi în

prezența unor agenți oxidanți. Carbonul se transformă în dioxid de carbon, hidrogenul în apă iar azotul se degajă în stare liberă.

Instalația de combustie pentru dozarea carbonului și a hidrogenului, folosită de L i e b i g și de chimiștii organicieni care au lucrat ulterior, a fost modificată de P r e g l (1912) în sensul reducerii dimensiunilor ei și a îmbunătățirii conținutului tubului de combustie, pentru a putea fi folosită la analiza oricărei substanțe. Metoda care folosește asemenea instalații este numită *micro* întrucît necesită cantități foarte mici de substanță pentru analiză, aproximativ 3,5 mg.

O instalație pentru determinarea carbonului și hidrogenului cuprinde trei părți: aparatele pentru purificarea oxigenului, tubul de combustie cu dispozitive de încălzire și vasele de absorbție a apei și dioxidului de carbon.

Oxigenul tehnic este purificat de vaporii de apă și de dioxidul de carbon la trecerea sa prin tuburi (în formă de **U**) încărcate cu granule de clorură de calciu sau perclorat de magneziu, pentru reținerea apei și cu granule de hidroxid de potasiu, pentru reținerea dioxidului de carbon. La acestea se adaugă un vas de spălare cu acid sulfuric.

Tubul de combustie din sticlă greu fuzibilă sau din cuarț (fig. 16), cu o lungime de 50 cm și cu un diametru de 0,8 cm este încălzit în porțiunea dinspre ieșire cu un cuptor electric. Tot în această porțiune este încărcat cu oxid de cupru și cromat de plumb, pentru completarea oxidării produșilor de ardere și reținerea oxizilor de sulf, cu sită de argint pentru reținerea halogenilor și cu dioxid de plumb pentru reținerea oxizilor de azot în cazul în care substanța de analizat conține pe lîngă carbon, hidrogen, oxigen și celelalte elemente, sulf, halogeni sau azot care nu trebuie să ajungă în vasele de absorbție pentru că pot fi reținute și ele și se modifică rezultatele.

Vasul de absorbție pentru apă, confecționat din sticlă, este drept sau în formă de **U** și se încarcă cu granule de clorură de calciu, pentaoxid de fosfor sau anhidronă (perclorat de magneziu).

Vasul de absorbție pentru dioxidul de carbon este umplut cu o soluție de hidroxid de potasiu, granule de calce sodată sau asbest impregnat cu hidroxid de potasiu (natronasbest).

Substanța cîntărită într-o nacelă de porțelan sau de platină este introdusă în prima parte a tubului de combustie.

După ce temperatura din a doua parte a tubului a fost adusă la 700—900°C se încălzește treptat tubul, în curent de oxigen și în partea unde se găsește substanța. Are loc arderea substanței iar gazele rezultate antrenate de curentul de oxigen ajung în tuburile de absorbție.

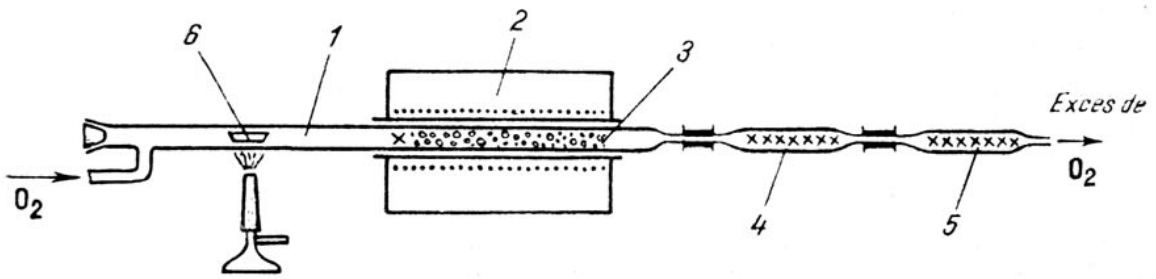


Fig. 16. Schema unei instalații de combustie pentru dozarea carbonului și a hidrogenului:
1 — tub de combustie; *2* — cuptor de combustie; *3* — CuO (fire); *4* — $Mg(ClO_4)_2$; *5* — natronazbest; *6* — nacela cu probă de analizat.

Prin cîntărirea vaselor de absorbție înainte și după combustie, ținînd seama de cantitatea de substanță luată în analiză și raportînd la 100 g de substanță se află compoziția procentuală de carbon și hidrogen a substanței, din care se deduce formula brută.

De exemplu, la analiza elementară a unei substanțe au rezultat 80% carbon și 20% hidrogen. Împărțind conținutul procentual al fiecărui element la masa sa atomică, rezultă cifre care arată numărul de atomi-gram din 100 g substanță.

$$\frac{80}{12} = 6{,}66; \qquad \frac{20}{1} = 20.$$

Raportînd valorile obținute la cea mai mică, rezultă raportul în care se găsesc atomii unul față de altul în substanță:

$$\frac{6{,}66}{6{,}66} = 1; \qquad \frac{20}{6{,}66} = 3.$$

Formula brută este C_1H_3, dar ținînd seama că atomul de carbon este tetravalent grupa C_1H_3 se poate găsi de mai multe ori în moleculă $(C_1H_3)_n$.

Determinarea masei moleculare a compusului analizat a dat valoarea 30. Cunoscînd masa moleculară și formula brută a unui compus se poate stabili formula moleculară.

În exemplul dat masa moleculară împărțită la 15 ($C_1H_3 = 12 + 3$), conduce la cifra care arată de cîte ori este cuprinsă grupa C_1H_3 în moleculă; $\frac{30}{15} = 2$, rezultă că formula moleculară a compusului analizat este $(C_1H_3)_2$ sau C_2H_6, care corespunde etanului.

4.2. FORMULA MOLECULARĂ

Formula moleculară indică felul și numărul atomilor care constituie molecula. În unele cazuri formula moleculară poate fi identică cu formula brută. De exemplu, substanța care a dat la analiză rezultatele: 54,54% C, 9,09% H, diferența pînă la 100% reprezentînd procentul de oxigen, 36,37.

Pentru aflarea formulei brute se împart ca și în exemplul precedent cantitățile procentuale la masele atomice:

$$\frac{54{,}54}{12} = 4{,}54; \qquad \frac{9{,}09}{1} = 9{,}09; \qquad \frac{36{,}37}{16} = 2{,}26,$$

și se raportează la cea mai mică valoare,

$$\frac{4{,}54}{2{,}26} = 2; \qquad \frac{9{,}09}{2{,}26} = 4; \qquad \frac{2{,}26}{2{,}26} = 1.$$

Raportul 2: 4: 1 dintre atomii de carbon, hidrogen și oxigen corespunzători găsindu-se în mai multe substanțe, numai determinînd masa moleculară a substanței analizate se poate afla formula moleculară. De exemplu, acetaldehida are formula moleculară identică cu formula brută, C_2H_4O; aldolul $(C_2H_4O)_2$ de două ori, iar paraacetaldehida $(C_2H_4O)_3$, de trei ori formula brută a acetaldehidei.

A fost prezentată mai sus metoda de analiză elementară a unor substanțe ce conțineau numai C și H și eventual oxigen (care se determină de obicei prin diferență). În cazul cînd substanța conține și azot se poate aplica metoda inițiată de D u m a s (1831), care constă în combustionarea substanței într-un tub cu oxid de cupru, și reducerea oxizilor de azot formați la azot elementar cu ajutorul unei site de cupru. Combustia se realizează în prezența unui curent de dioxid de carbon care antrenează azotul spre o biuretă de gaze (azotometru), plină cu o soluție de hidroxid de potasiu în care se absoarbe dioxidul de carbon și rămîne azotul al cărui volum se măsoară (fig. 17).

Cunoscînd volumul de azot (adus la condiții normale) și cantitatea de substanță luată în analiză se poate afla cantitatea procentuală de azot.

Sulful și halogenii se pot determina printr-o varietate mare de metode de analiză cantitativă. Una din metode, care dă rezultate bune, constă în combustionarea în curent de oxigen într-un tub ca cel de la metodele descrise pentru determinarea carbonului și a hidrogenului. Combustia are loc în prezența platinei catalizator, iar produsele de ardere sînt antrenate cu ajutorul curentului de oxigen peste o sită de argint încălzită la 400°C. Sulful este dozat ca sulfat de argint iar clorul sau bromul ca halogenuri de argint (ce se depun pe sită), prin cîntărirea sitei înainte și după combustie.

Durata mare a analizei cantitative de C, H, și N (5 ore pentru metoda macro și 1,5 ore pentru metodele micro), necesitatea unui număr mare de analize în laboratoarele de cercetări sau uzinale și perfecționarea metodelor cromatografice au dus la punerea la punct, în ultimii ani a unei metode și aparaturi automate care permit efectuarea cu mare precizie a unui număr de circa 20 de analize în 8 ore.

Probele cîntărite în nacele mici, cilindrice de argint, sînt introduse în seturi de cîte 20, în aparat, de unde automat la interval de cîte 15 minute este combustionată cîte o probă. Produsele de combustie CO_2, H_2O și N_2 sînt analizate cromatografic iar rezultatele comparate cu probe etalon.

Cromatografia are aplicații nu numai la analiza amestecului de gaze de combustie din aparatele automate de analiză elementară ci și la analiza cantitativă a unor amestecuri, fără distrugerea moleculelor ca și la separarea unor amestecuri solide, lichide sau gazoase greu sau imposibil de separat pe altă cale.

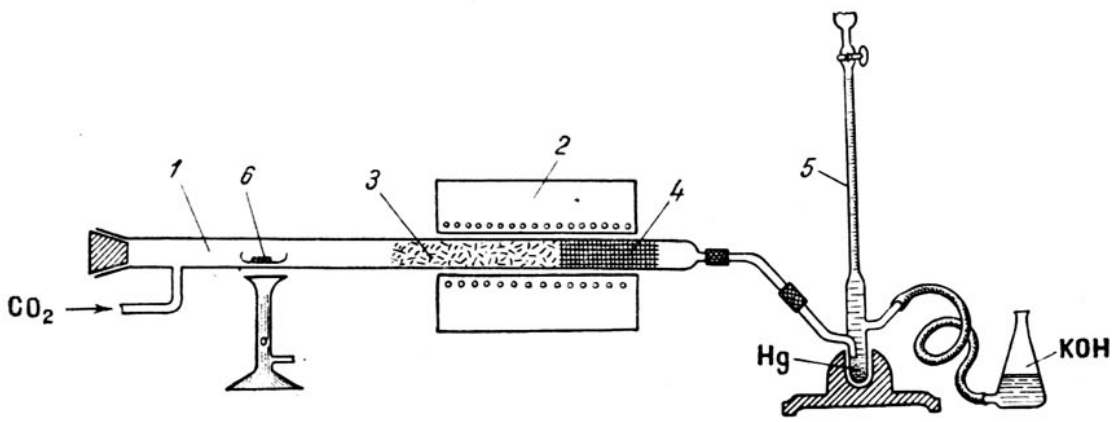


Fig. 17. Schema unei instalații de combustie pentru dozarea azotului:
1 — tub de combustie; *2* — cuptor electric; *3* — CuO, fire; *4* — sită de cupru; *5* — azotometru; *6* — nacelă cu substanța de analizat și CuO, pulbere.

Cromatografia *este o metodă fizică de separare bazată pe distribuția componentelor între două faze: una fixă denumită fază staționară și alta mobilă străbătînd faza staționară.* Faza staționară poate fi un adsorbant, solid *(cromatografie de adsorbție)* sau un lichid depus în strat subțire pe suprafața unui suport solid (*cromatografie de repartiție*). Cînd faza mobilă este un gaz cromatografia este numită *în fază gazoasă* iar cînd este un lichid *cromatografie în fază lichidă*. Cromatografia în fază gazoasă poate fi *gaz-solid* sau *gaz-lichid* după cum faza staționară este un adsorbant (solid) sau un lichid depus pe un suport.

		Faza mobilă	Faza staționară	
Cromatografie	De repartiție	Gaz	Lichid	Pe coloană
		Lichid	Lichid	Pe coloană
				Pe hîrtie
	De adsorbție	Gaz	Solid	Pe coloană
		Lichid	Solid	În strat subțire

Termenul de cromatografie care înseamnă „scriere în culori" (chrom = culoare în limba greacă), dat de Țvet (1906) cu ocazia separării coloranților din frunze verzi clorofile, carotenoizi prin adsorbție lichid-solid, este păstrat pînă astăzi deși conținutul metodei pe care a definit-o s-a îmbogățit mult.

Principiul metodei Țvet constă în stabilirea unui echilibru între-un proces cinetic de adsorbție-desorbție între faza solidă fixă și faza lichidă mobilă. Faza staționară este alcătuită din material adsorbant, granular, plasat într-o coloană (fig. 18) iar faza mobilă este o soluție a amestecului de separat într-un solvent potrivit. Soluția se deplasează în coloană prin cădere liberă sau cu ajutorul unei diferențe de presiune.

Pentru distanțarea zonelor în care s-au adsorbit diverși componenți ai amestecului se adaugă un solvent la partea superioară a coloanei. Componenții migrează cu viteze diferite datorită faptului că sînt reținuți în mod diferit de către faza staționară. Procesul este numit *developarea cromatogramei*.

Separarea completă a componenților din coloană, numită *eluția cromatogramei*, se realizează prin adăugarea de solvenți diferiți și culegerea soluțiilor respective în vase diferite. Componenții ies din coloană în ordinea inversă a adsorbabilității lor în faza staționară.

Dintre metodele cromatografice, cromatografia în fază gazoasă și cu deosebire cromatografia gaz-lichid este foarte răspîndită în laboratoarele de cercetare, de control al fabricației și controlul și conducerea automată a proceselor tehnologice, datorită faptului că poate fi aplicată oricărui amestec de componenți lichizi cu temperaturi joase de fierbere.

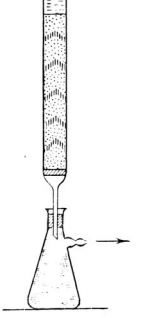


Fig. 18. Schema unei coloane pentru cromatografia de lichide.

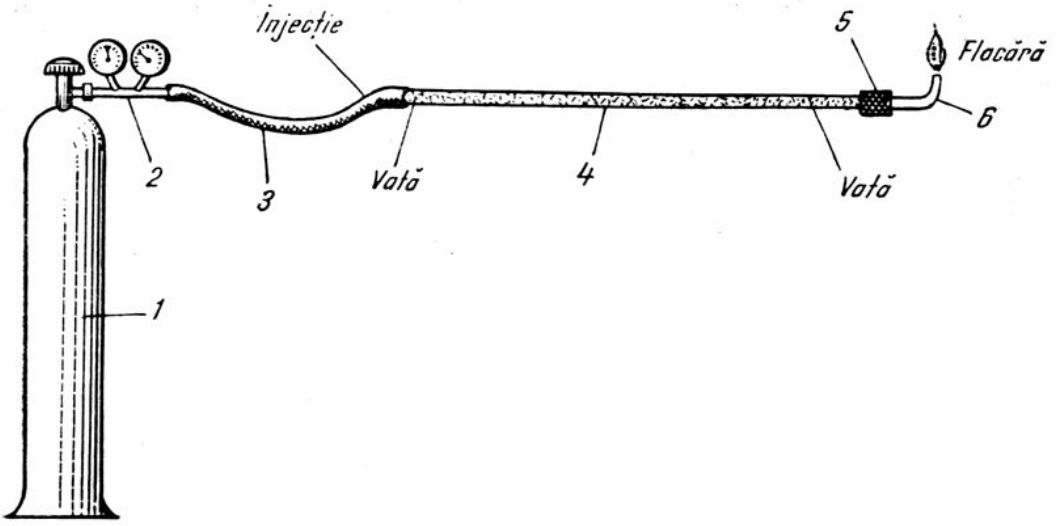


Fig. 19. Cromatograf de gaze demonstrativ:
1 — butelie de hidrogen; *2* — reductor de presiune; *3* — furtun de cauciuc (de vid); *4* — tub de sticlă; *5* — furtun de cauciuc de legătură; *6* — tub de sticlă capilar.

Analiza cromatografică gaz-lichid constă în introducerea cu ajutorul unei microseringi a cîtorva microlitri de amestec lichid de analizat în vaporizatorul cromatografului (fig. 19 și 21). Separarea componenților probei se poate demonstra cu ajutorul unei instalații simple de laborator (fig. 19). Vaporii probei sînt antrenați de un curent de hidrogen de-a lungul coloanei, încărcată cu un material solid poros, impregnat cu un lichid nevolatil. Are loc repartiția gaz-lichid și mici diferențe între coeficienții de repartiție ai componentelor amestecului pot duce la separarea acestora datorită unui număr mare de repartiții repetate din coloană. Apariția componentelor este pusă în evidență prin modificarea intensității flăcării și reprezentată grafic într-o diagramă (fig. 20).

Separarea cantitativă a componentelor se realizează cu cromatografe de gaze (fig. 21) la care coloana este termostatată iar ieșirea pe rînd a componentelor din coloană este pusă în evidență cu ajutorul unui detector de conductibilitate termică sau cu captură de electroni. Funcționarea detectorului de conductibilitate termică se bazează pe modificarea rezistenței electrice a unor filamente, la o variație a conductibilității termice cauzată de apariția unui component din gazul purtător ce iese din coloană. Semnalele electrice date de detector sînt trimise la un înregistrator care este un milivoltmetru.

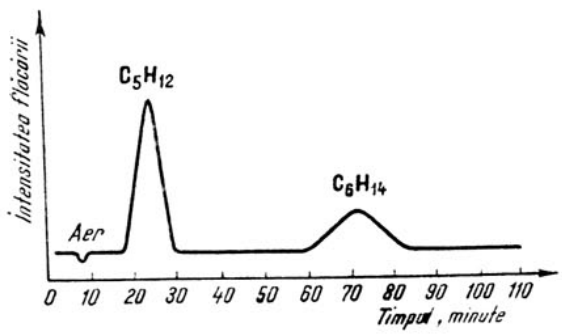


Fig. 20. Separarea unui amestec de *n*-pentan și *n*-hexan cu un cromatograf demonstrativ folosind o coloană umplută cu clorură de sodiu granulată, de 50—500 μ, pe care s-a depus parafină ca fază staționară.

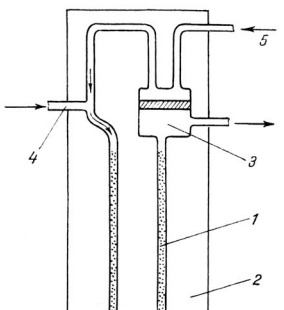


Fig. 21. Reprezentarea schematică a unui cromatograf de gaze:
1 — coloană; *2* — termostat; *3* — detector; *4* — vaporizator; *5* — gaz purtător cu debit constant;

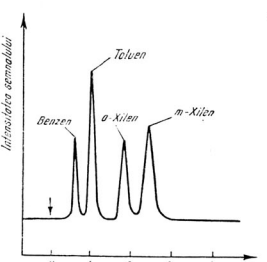


Fig. 22. Cromatograma unui amestec de hidrocarburi aromatice.

Înregistratorul redă, într-o diagramă numită *cromatogramă*, variația intensității semnalului în funcție de timp și de concentrația componentelor amestecului analizat (fig. 22).

Pentru compușii organici cu volatilitate redusă se folosește *cromatografia în strat subțire* și *cromatografia pe hîrtie*.

În *cromatografia pe hîrtie*, faza staționară este constituită dintr-o foaie de hîrtie de filtru, pe care se aplică la o extremitate o picătură din amestecul de analizat. Hîrtia se introduce apoi cu extremitatea conținînd picătura (eventual mai multe picături așezate în linie la distanță suficient de mare) într-un eluent așezat într-un vas acoperit. Eluentul urcă prin capilaritate și antrenează componentele în ordinea crescîndă a valorii R_f, ce reprezintă raportul dintre viteza de migrare a componentului și viteza de migrare a eluentului:

$$R_f = \frac{v_z}{v_f}$$

(Practic se măsoară distanțele Z_z și Z_f (figura 23) și se calculează raportul lor $R_f = Z_z/Z_f$.)

Recunoașterea componenților incolori se face cu ajutorul unui reactiv specific cu care dau compuși coloranți.

Uneori se realizează o *cromatografie bidimensională* cînd, după o primă developare hîrtia se usucă, se rotește cu 90° și se așază într-un nou eluent; separările realizate astfel sînt mai nete (fig. 24).

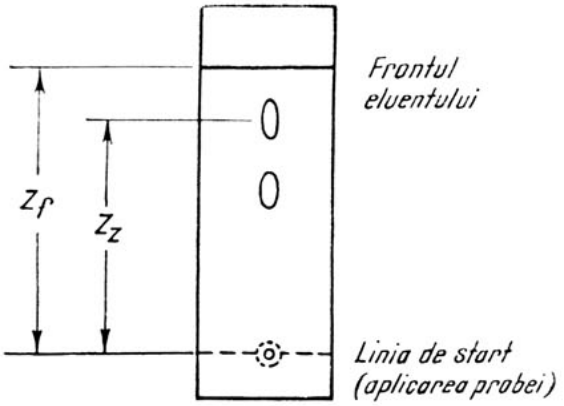


Fig. 23. Mărimi ce caracterizează viteza relativă de migrare a componenților în cromatografia pe hîrtie și pe strat subțire.

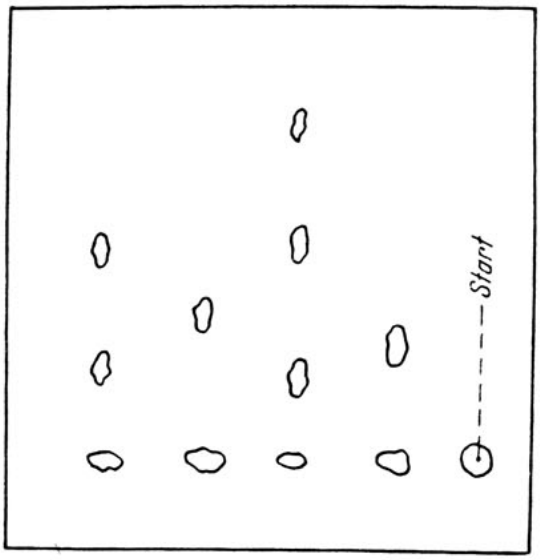
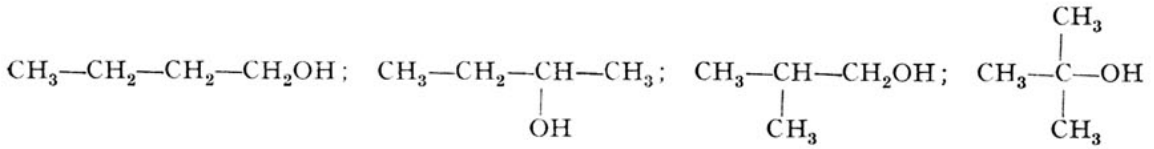


Fig. 24. Cromatoplacă folosită în cromatografia bidimensională.

În *cromatografia în strat subțire*, faza staționară este un strat adsorbant (de silicagel sau alumină) cu o grosime de fracțiune de milimetru, depus pe o placă de sticlă. Principiul separării este același ca la cromatografia pe hîrtie, însă prezintă avantajul unei separări mai rapide și adesea mai nete.

4.3. FORMULA DE STRUCTURĂ

Determinarea *formulei de structură* a unui compus nou, după ce formula moleculară a fost stabilită, poate fi ușoară sau adesea dificilă. Aceeași formulă moleculară poate corespunde uneori mai multor compuși. De exemplu, la formula $C_4H_{10}O$ corespund patru alcooli izomeri:



Existența izomerilor se datorește faptului că atomii de carbon se pot lega între ei în moduri diferite. *Un anumit compus are o configurație care-l caracterizează, și care poate fi reprezentată prin formula de structură.*

Pentru reprezentarea formulelor de structură se iau în considerare următoarele postulate, verificate experimental:

1. tetravalența atomului de carbon și configurația sa tetraedrică;

2. valențele atomului de carbon pot fi satisfăcute fie cu valențele altor atomi de carbon fie cu ale altor elemente;

3. doi atomi de carbon sau două elemente polivalente se pot uni între ele prin legături simple sau multiple.

Structura tetraedrică a atomului de carbon (fig. 25) a fost dedusă de J. H. van 't Hoff (1874) din faptul că pentru compușii monosubstituiți ai metanului, de formulă CH_3X există un singur izomer oricare ar fi X (CH_3Cl, CH_3Br, CH_3OH). Ulterior, structura tetraedrică a atomului de carbon a fost dovedită cu ajutorul difracției de electroni și a difracției de raze *X*.

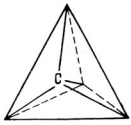
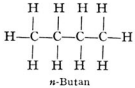


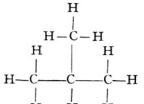
Fig. 25. Structura tetraedrică a atomului de carbon.

Pentru cei doi izomeri ai butanului cu formula brută C_4H_{10}, cele două formule de structură pot fi reprezentate grafic cu ajutorul modelelor tetraedrice, după care atomul de carbon se găsește în centrul unui tetraedru regulat iar valențele sale sînt orientate înspre vîrfurile unui tetraedru regulat (fig. 26).

Pentru o reprezentare grafică mai ușoară a formulelor de structură se folosesc curent formulele de proiecție care pentru izomerii de mai sus se pot reda astfel:



n-Butan

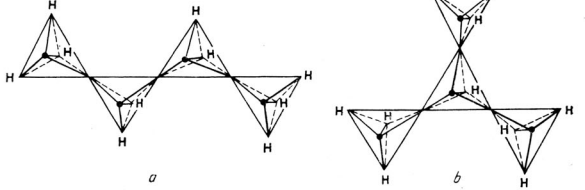


i-Butan

Se observă că ambii izomeri au aceeași formulă brută însă modul de legare al atomilor între ei este diferit.

Atomii de carbon terminali ai primului izomer au satisfăcute numai cîte o valență cu un alt atom de carbon (restul cu hidrogen) și se numesc pentru aceasta *primari*; ceilalți doi atomi de carbon au satisfăcute cîte două valențe cu alți doi atomi de carbon (restul cu hidrogen) și se numesc *secundari*. În al doilea izomer unul dintre atomii de carbon are satisfăcute trei valențe cu alți trei atomi de carbon și numai una cu un atom de hidrogen și pentru aceasta se numește *terțiar*.

În unii compuși există atomi de carbon care au toate patru valențele satisfăcute cu alți patru atomi de carbon și se numesc *cuaternari*.



a *b*

Fig. 26. Formulele de structură folosind modele tetraedrice:
a — butanul; *b* — izobutanul.

Compușii cu structură liniară asemănători cu primul izomer se numesc *normali* iar cei cu structură ramificată, ca cel de al doilea izomer, se numesc *izo.*

În chimia organică se folosesc *formule de proiecție,* dar nu se uită că într-un lanț hidrocarbonatat atomii de carbon nu sînt coaxiali ci în zigzag, că atomii de hidrogen sînt orientați în spațiu și că molecula nu este plană.

Numărul de izomeri crește foarte mult cu creșterea numărului de atomi din moleculă; de exemplu, pentru formula moleculară $C_9H_{10}O_3$ se cunosc 104 izomeri. De aceea, pentru caracterizarea unui compus este necesară cunoașterea formulei de structură.

Pentru stabilirea structurii unui compus organic este necesară cunoașterea proprietăților lui chimice și ale produșilor săi de transformare ca și proprietățile lui fizice.

4.3.1. Metode chimice pentru stabilirea structurii moleculelor organice

Cu ajutorul reactivilor chimici se poate stabili care sînt reacțiile caracteristice sau tipice (unui fragment din moleculă, unei funcțiuni) și deci se deduce o anumită structură.

Prin descompunerea unei molecule cu structură mai complicată, necunoscută, în molecule mai mici cu structură cunoscută se poate deduce structura moleculei inițiale.

De exemplu:

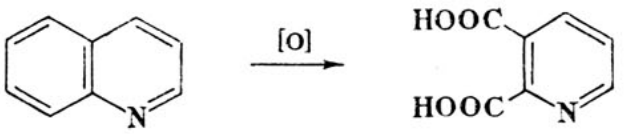
$$\underset{\text{Moleculă cu structură necunoscută}}{A} \xrightarrow[\text{oxidativă}]{\text{Degradare}} \underset{\text{Molecule cu structură cunoscută}}{a+b}$$

Pentru elucidarea completă a structurii moleculei cercetate i se poate face sinteza pornind de la molecule mai simple cu structură cunoscută. Dacă rezultă compusul cercetat, se consideră că structura moleculară este stabilită.

$$a+b \xrightarrow{\text{Sinteză}} A$$

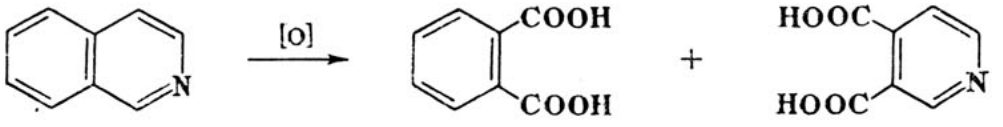
De exemplu, chinolina și izochinolina (izomere), care intră în constituția unora din produșii naturali numiți alcaloizi, rezultă și la distilarea uscată a cărbunilor. Izolate din gudroane chinolina și izochinolina se separă între ele pe baza diferenței de bazicitate (pag. 518). Ele au proprietăți fizice diferite. Chinolina, *T.t.* — 22°C, *T.f.* 238°C, iar izochinolina *T.t.* 24°C, *T.f.* 240°C. Datele obținute la analiza elementară au condus la formula moleculară C_9H_7N, pentru ambii compuși.

Prin oxidarea chinolinei, cu permanganat de potasiu rezultă un singur acid, cu formula moleculară $C_7H_5O_4N$ care s-a dovedit a fi acidul chinolic. S-a tras concluzia că chinolina conține un inel piridinic:



Chinolină *Acid chinolinic*

Prin oxidarea izochinolinei cu permanganat de potasiu rezultă doi acizi cu formulele moleculare respectiv $C_8H_6O_4$ și $C_7H_5O_4N$ care s-au dovedit a fi identici cu acidul ftalic și acidul cincomeronic.



Izochinolină *Acid ftalic* *Acid cincomeronic*

Aceasta duce la concluzia că izochinolina are în structura moleculei atomul de azot situat diferit de cel din molecula chinolinei. Verificarea structurii chinolinei și izochinolinei s-a făcut și prin sinteza lor.

4.3.2. Metode spectroscopice pentru stabilirea structurii moleculelor organice

Metodelor chimice folosite încă din secolul trecut pentru determinarea structurii moleculelor organice li s-au adăugat *metode fizice*, care furnizează informații mult mai precise, într-un timp mult mai scurt și diferite comparativ cu metodele chimice, necesită cantități mici de substanță și dau posibilitatea analizării continue, pentru studii cinetice, fără schimbarea compoziției substanței.

Prin folosirea *metodelor* fizice de investigație, cu deosebire a celor *spectroscopice*, se poate stabili structura moleculelor, înțelegîndu-se prin aceasta modul cum sînt legați atomii între ei pentru a forma molecula, poziția pe care o au în spațiul tridimensional și influențele reciproce dintre atomi.

Cu toate că astăzi avem cunoștințe mult mai profunde privind dimensiunile atomilor și ale moleculelor ca și asupra structurii lor folosim aceleași formulări pe care le foloseau chimiștii cu o jumătate de secol în urmă. Reprezentarea grafică adecvată a structurii moleculelor este dificilă.

În ultima vreme în laboratoarele de chimie organică se folosește intens spectroscopia pentru analiza cantitativă și structurală.

Cînd se sintetizează un compus nou, după (uneori înainte de) determinarea temperaturii sale de topire sau de fierbere, se cercetează proprietățile sale spectrale care-l caracterizează și care concură la stabilirea structurii.

Metodele spectrale se bazează pe interacția dintre compușii chimici și radiațiile electromagnetice cu lungimi de undă diferite. Astfel, moleculele pot absorbi radiații cu anumite lungimi de undă ale căror frecvențe corespund

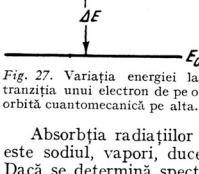


Fig. 27. Variația energiei la tranziția unui electron de pe o orbită cuantomecanică pe alta.

diferenței de energie dintre două niveluri. Poziția relativă a nivelelor energetice depinzînd de structura moleculară, spectrele de absorbție vor reflecta structura moleculelor.

La trecerea radiațiilor unei surse cu spectru continuu printr-o substanță, acestea se absorb selectiv numai în linii sau benzi; spectrul obținut se numește *spectrul de absorbție al substanței.*

Absorbția radiațiilor electromagnetice de către gazele monoatomice cum este sodiul, vapori, duce la schimbări specifice în configurația electronică. Dacă se determină spectrul de absorbție ca o funcție de lungimea de undă, se observă benzi intense sau linii de absorbție. Fiecare linie de absorbție corespunde unui schimb în energia electronului ca rezultat al tranziției unui electron de pe o orbită quanto-mecanică pe alta. Pentru o anumită linie, care este rezultatul unui schimb de la energia normală de bază, (E_0) la o stare energetică superioară (E_1), corespunde o variație a energiei ΔE (fig. 27).

Între variația de energie și frecvența sau lungimea de undă a radiației absorbite, există relația:

$$E_{1,2} = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

în care: h este *constanta lui* P l a n k sau *cuanta de acțiune* ($6{,}62 \cdot 10^{-27}$ erg/s.), iar c — viteza luminii.

Frecvența ν este definită de relația: $\nu = \frac{c}{\lambda}$ și are dimensiune s^{-1}. Adeseori în spectroscopie se folosește și mărimea *numărul de undă*, ν' definit ca $\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ cu dimensiunea cm^{-1} și reprezintă numărul de unde dintr-un centimetru.

Energia fiind direct proporțională cu frecvența și invers proporțională cu lungimea de undă, ea are valori foarte diferite în diferitele regiuni ale spectrului (tabela 3). Astfel, în ultraviolet ΔE are valori de ordinul 100 kcal/mol, în vizibil de 50 kcal/mol) în infraroșu de 5 kcal/mol, iar în regiunea microundelor de ordinul 10^{-3} kcal/mol.

Energia se exprimă de obicei în ergi; pentru a o transforma în unități folosite în chimie (kcal/mol) se înmulțește cu numărul lui A v o g a d r o, N, și se împarte la echivalentul mecanic al caloriei.

$$E = \frac{h\nu N}{q} = \frac{hcN}{q\lambda} = \frac{(6{,}62 \cdot 10^{-27})(3 \cdot 10^{10})(6{,}023 \cdot 10^{23})}{(4{,}184 \cdot 10^{7})\,\lambda} =$$

$$= \frac{2{,}86 \cdot 10^{-3}}{\lambda} \text{ kcal/mol.}$$

La un număr de undă de 1 cm^{-1} corespunde o energie $2{,}86 \cdot 10^{-3}$ kcal/mol.

Spectrele moleculelor, chiar ale moleculelor simple biatomice, sînt mult mai complexe decît ale atomilor. La energia datorată forțelor electrice de atracție și respingere din moleculă se adaugă energia cinetică datorată mișcării de rotație a moleculelor, sau a mișcării de vibrație a atomilor (unul față de altul) în fiecare legătură.

Regiuni spectrale

Regiunea	*Lungimea de undă*, cm	*Numărul de undă*, cm^{-1}	*Energia*, kcal/mol
Raze γ			
Raze X 0,5 — 10 Å	10^{-8}		
	10^{-7}		
	10^{-6}		
— Ultravioletul apropiat 185 — 400 mμ	10^{-5}	10^{5}	300
— Vizibil 400 — 800 mμ	10^{-4}	10^{4}	30
— Infraroșu 4000 — 300 cm^{-1}	10^{-3}	10^{3}	3
	10^{-2}	10^{2}	0,3
	10^{-1}		0,03
— Microunde 1 mm — 10 cm	1		0,003
	10		
— Frecvențe radio	10^{2}		
	10^{3}		

1 mμ = 1nm = 10 Å = 10^{-7} cm.

Energia totală a moleculei (în afară de energia nucleului) poate fi exprimată ca o sumă de trei termeni:

$$E = E_{electronică} + E_{vibratorie} + E_{rotatorie}.$$

Cînd moleculele caracterizate prin anumite nivele de energie de rotație ($j = 0, 1, 2 \ldots$), de vibrație ($v = 0, 1, 2 \ldots$) și energie electronică ($n = 0, 1, 2, \ldots$) absorb radiații cu anumite lungimi de undă, are loc o modificare a energiei moleculei care se manifestă prin tranziții de rotație, vibrație și electronice. Acestor tranziții le corespund trei tipuri de spectre:

— *spectre de rotație (de microunde)*;

— *spectre vibratorii-rotatorii (infraroșii)*;

— *spectre electronice (în vizibil sau ultraviolet)*

În spectrele de absorbție ale moleculelor interesează poziția liniilor sau a benzilor și intensitatea lor.

Poziția liniilor sau a benzilor de absorbție se exprimă prin lungimea de undă (λ) sau prin frecvența (ν) radiației electromagnetice, între care există relația:

$$\lambda\nu = c.$$

Intensitatea liniilor sau a benzilor de absorbție se poate exprima fie prin *transmisie*, T, și este dată de relația

$$T = \frac{I}{I_0},$$

în care I și I_0 sînt intensitățile luminii transmise și incidente, fie prin *absorbție* (absorbtivitate) A, care este dată de relația:

$$A = \lg \frac{1}{T}.$$

Absorbția cuantelor de lumină, monocromatică, (vizibilă sau ultravioletă) de către o substanță duce la scăderea intensității luminii după legea Lambert-Beer:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot c,$$

în care: l este grosimea stratului de soluție traversat (cm); c — concentrația substanței absorbante (moli/l); ε — este o constantă de proporționalitate și se numește *coeficient molar de extincție*, valoarea sa numerică reprezentînd absorbția unei probe dintr-o soluție de concentrație 1 mol/litru cînd $l = 1$ cm.

Partea dreaptă a relației reprezintă chiar absorbția sistemului sau densitatea optică, deci $A = \varepsilon \cdot c \cdot l$.

4.3.2.1. Spectre de microunde

Moleculele care posedă un moment de dipol permanent pot să-și mărească sau să-și micșoreze energia de rotație prin absorbția respectiv emisia unei cuante din domeniul microundelor (de la 0,1 la 10 cm) în funcție de momentul de inerție al moleculei. Conform regulii de selecție numărul cuantic de rotație (j) poate varia cu o singură unitate în cursul tranzițiilor.

Moleculele biatomice și celelalte molecule cu geometrie liniară (H—CN, Cl—C≡CH etc.), avînd un singur moment de inerție (de fapt două degenerate) emit sau absorb o singură serie de linii (echidistante).

Moleculele poliatomice, neliniare care au în general trei momente de inerție, dau un spectru mai complicat, cu mai multe serii de linii, greu de interpretat.

Cu ajutorul *spectrelor de microunde* s-au calculat momentele de inerție ale moleculelor (mici) după care s-au putut determina lungimile legăturilor și unghiurile de valență.

Spectrele de microunde dau informații asupra repartiției densității electronice în moleculă permițînd evaluarea gradului de hibridizare. Aplicarea metodei este însă limitată numai la moleculele cu moment electric permanent care dau spectre de microunde.

4.3.2.2. Spectre infraroșii

Absorbția radiațiilor infraroșii este însoțită de tranziții între nivelele vibratorii. Energia necesară fiind de cîteva kcal/mol, tranzițiile vibratorii sînt însoțite și de tranziții rotatorii. Prin contopirea acestor două tipuri de tranziții rezultă *benzile caracteristice ale spectrelor IR.*

Pentru compușii organici interesează numai porțiunea din spectru cu lungimi de undă cuprinse între 2,5 și 15 μ (corespunzînd la frecvențe cuprinse între 4 000 și 300 cm^{-1}).

În molecule poliatomice se produc două tipuri de vibrații:

— vibrații de-a lungul legăturii de valență (de apropiere și îndepărtare a atomilor) care pot fi simetrice și antisimetrice numite *vibrații de alungire* și notate cu ν (fig. 28);

— vibrații în cursul cărora se modifică unghiul de valență, numite *vibrații de deformație.* Energia necesară producerii lor este mai mică decît cea pentru producerea vibrațiilor de alungire. Vibrațiile de deformație care se produc în plan sînt numite *vibrații de forfecare* și se notează cu δ. Vibrațiile produse în plan fără modificarea unghiului sînt numite *vibrații de legănare* și se notează cu γ.

Vibrațiile de deformație în afara planului se produc printr-o *legănare* în care ambii atomi se deplasează în față fie deasupra sau dedesubtul planului (δ_ω), fie printr-o mișcare de torsionare, (δ_t).

Pentru molecule poliatomice neliniare, formate din n atomi există $3n$—6 iar pentru cele liniare $3n$—5 vibrații fundamentale, care corespund gradelor de libertate de mișcare.

Pentru a absorbi în infraroșu, trebuie ca legăturile dintre atomi să fie polare, să posede momente electrice de legătură.

Tranzițiile de vibrație se produc cînd are loc o variație a momentului de legătură deoarece numai un dipol electric oscilant poate intra în interacțiune cu cîmpul radiației electromagnetice absorbind sau cedînd energie. De aceea, mo-

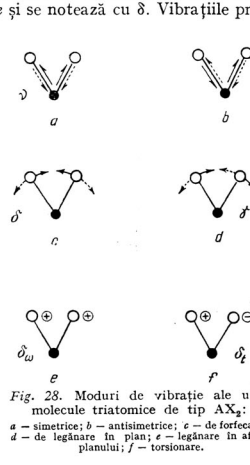


Fig. 28. Moduri de vibrație ale unei molecule triatomice de tip AX_2:
a — simetrice; *b* — antisimetrice; *c* — de forfecare; *d* — de legănare în plan; *e* — legănare în afara planului; *f* — torsionare.

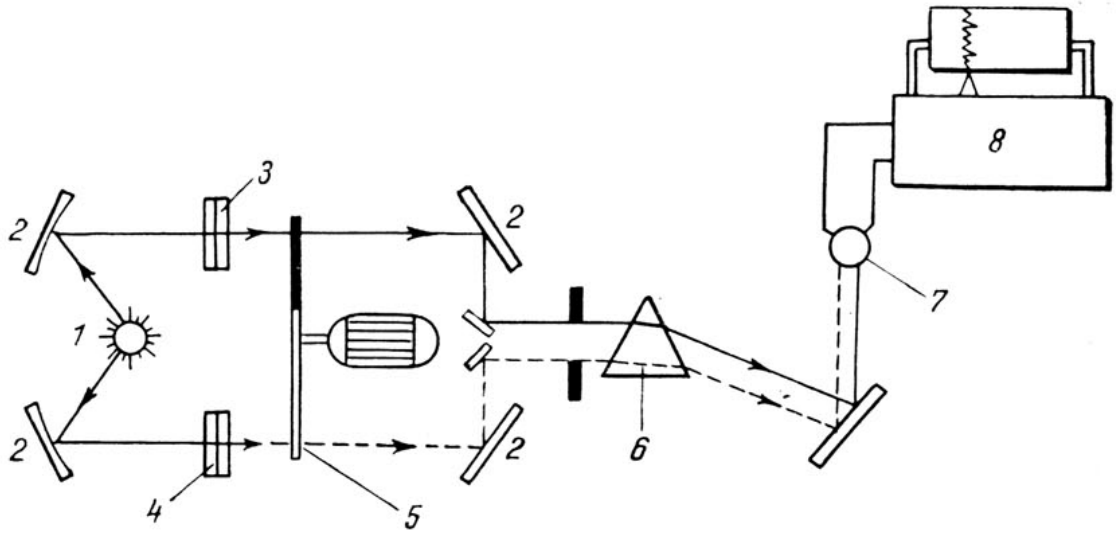


Fig. 29. Schema unui spectrograf de *IR*:
1 — sursă luminoasă; *2* — oglinzi; *3* — cuvă pentru soluția probei; *4* — cuvă pentru solvent; *5* — sector rotativ; *6* — prizmă de NaCl; *7* — detector; *8* — înregistrator.

leculele biatomice compuse din doi atomi identici ca, H_2, O_2, N_2 nu prezintă frecvențe în spectrul de infraroșu.

La analiza compușilor organici se folosesc spectrofotometre cu înregistratoare (fig. 29).

În sistemul optic al spectrofotometrului există două fascicule de radiații (ce provin de la aceeași sursă). Unul traversează proba iar celălalt are un parcurs similar, dar întîlnește o cuvă goală sau alt dispozitiv de comparație. Radiațiile provenite de la un filament încălzit electric trec printr-un sector (disc) rotitor care permite trecerea semnalelor provenite de la o sursă și reduc pe cele datorate temperaturii camerei sau a altor surse similare exterioare. O prismă selectează frecvența radiației necesare pe baza devierii diferite a radiației de o anumită frecvență. Frecvența este determinată de unghiul prismei și poate fi variată rotind prisma în jurul axei verticale.

Prismele ca și ferestrele cuvelor se construiesc din materiale transparente pentru radiațiile infraroșii (NaCl, KBr, LiF).

Semnalele provenite din cele două fascicule de radiații sînt recepționate de un detector, care poate fi un termocuplu ce sesizează creșterea de temperatură datorată căderii radiației pe el și o transformă într-o mărime electrică. Raportul semnalelor din cele două fluxuri este înregistrat de un înregistrator cu peniță, a cărei mișcare este sincronizată cu cea a prismei.

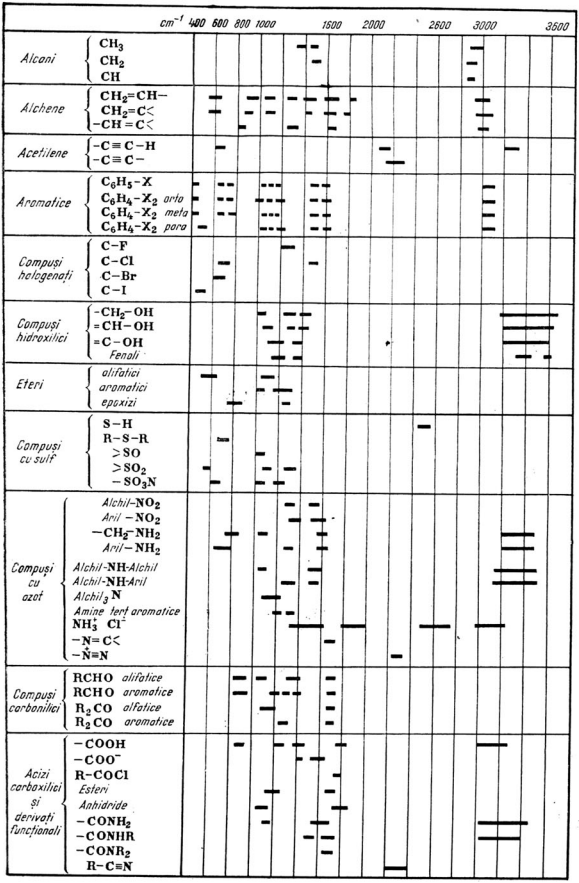
Compușii lichizi și gazoși se analizează în cuve, iar cei solizi de obicei sub formă de pastile, în amestec cu bromură de potasiu.

Absorbțiile fiind în general mari, substanțele lichide și solide se diluează într-un solvent adecvat pînă la 1—5%. Nu se cunosc solvenți complet transparenți în tot domeniul infraroșu. Se folosește de obicei cuplul de solvenți CS_2-CCl_4.

Spectroscopia în infraroșu permite rezolvarea unor probleme de structură, deoarece se poate atribui un anumit maxim de absorbție unei anumite tranziții de vibrație caracteristică unor grupe de atomi sau anumitor legături.

Prin compararea spectrelor unui mare număr de compuși, care conțin în moleculă aceeași unitate structurală se atribuie banda cu frecvența aproximativ constantă, unității structurale comune. Vibrațiile caracteristice de grup sînt cuasiindependente de restul moleculei (tabela 4).

Frecvențe caracteristice de grup



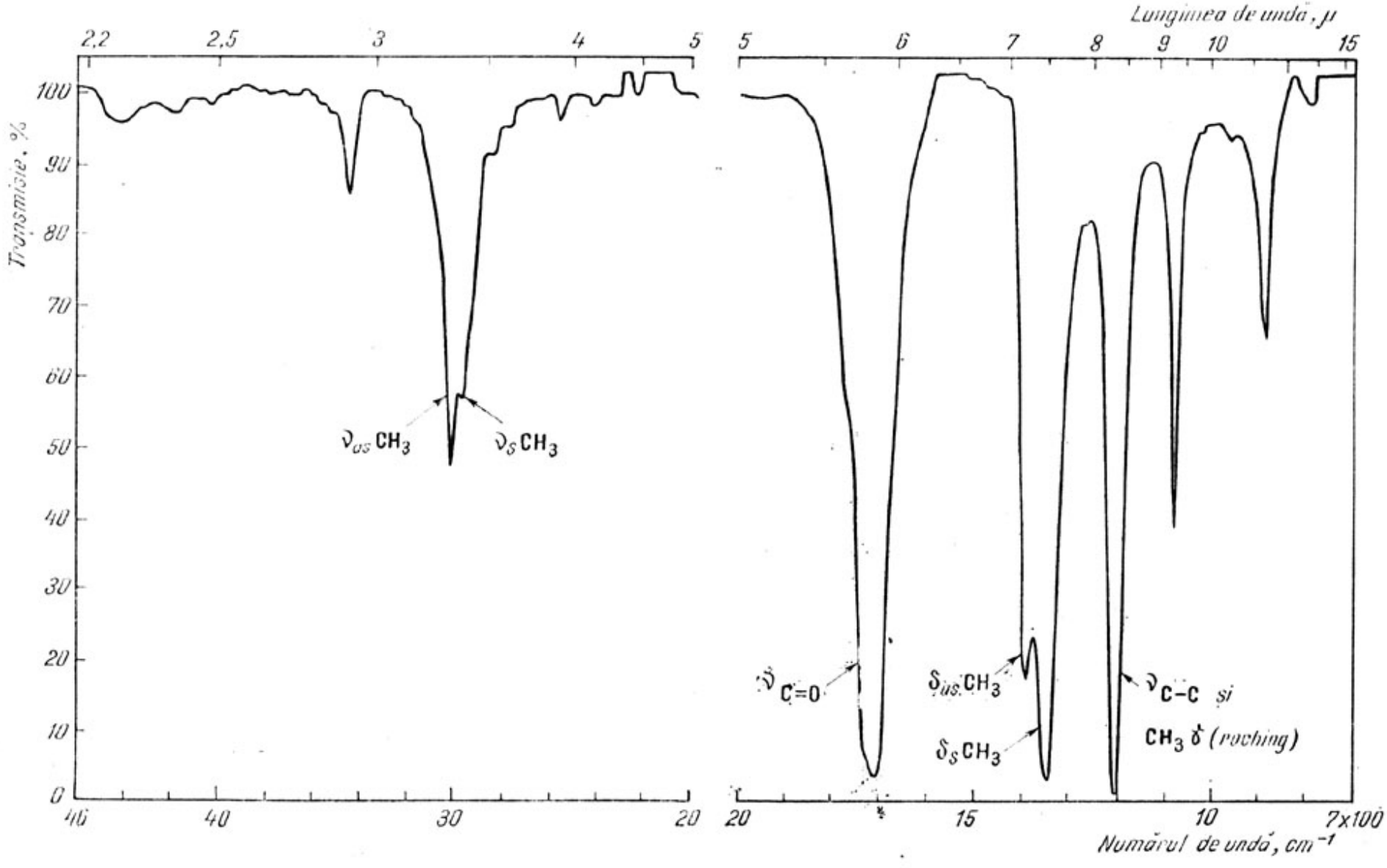


Fig. 30. Spectrul *IR* al acetonei.

Spectrul *IR* (v. fig. 30) este o proprietate caracteristică a unui compus pur, el dă posibilitatea unei identificări mult mai precise decît punctul de topire, indicele de refracție sau densitatea. De asemenea, dă posibilitatea analizei calitative și cantitative a unor amestecuri (absorbția unui compus fiind proporțională cu concentrația sa în amestec).

4.3.2.3. Spectre Raman

La trecerea unui fascicul puternic de lumină monocromatică printr-un compus (gazos, lichid sau solid) se obține un *spectru de linii al luminii difuzate*, (R a m a n 1928). Moleculele preiau energia cuantelor fasciculului luminos care pierzînd energie are o frecvență mai joasă și este împrăștiat în toate direcțiile.

Un spectrufotometru R a m a n permite analiza luminii difuzate, în direcție perpendiculară pe direcția de propagare a luminii incidente. Frecvențele determinate au același ordin de mărime cu valorile care se obțin în infraroșu.

Anumite frecvențe din spectrul R a m a n pot să lipsească în spectrul *IR* și invers, mai ales în cazul moleculelor simetrice.

Ca și spectrele infraroșii, spectrele R a m a n furnizează informații asupra structurii moleculelor și se aplică la analiza calitativă și cantitativă a compușilor organici dar pe scară mai mică.

4.3.2.4. Spectre electronice

Spectrele obținute la absorbția radiațiilor cu lungimi de undă cuprinse între 180 și 800 mμ din domeniul ultravioletului și vizibilului sînt numite *spectre electronice* deoarece se datoresc tranzițiilor electronilor de valență de pe un orbital stabil pe un orbital instabil.

La lungimi de undă mai mici (120—180 mμ) din domeniul *UV*, absorb și componenții aerului și de aceea, cînd este necesar se lucrează în vid.

Orbitalii σ, π de legătură și *n* (orbitalii localizați la un singur atom neparticipant) cu energii diferite (pag. 30) pot trece în orbitali de antilegătură σ* și π*. În figura 31 sînt reprezentate diferite tranziții electronice ce pot avea loc la absorbția cuantelor din vizibil și ultraviolet, la diferite nivele de energie.

Tranzițiile de tip $\sigma \longrightarrow \sigma^*$, care necesită cea mai mare cantitate de energie se întîlnesc la compușii ce conțin numai legături σ (ca hidrocarburile saturate) și apar în regiuni de lungimi de undă foarte mici, ultravioletul de vid, domeniu incomod din punct de vedere experimental.

Tranzițiile de tip $n \longrightarrow \sigma^*$ și $n \longrightarrow \pi^*$, care sînt caracteristice com-

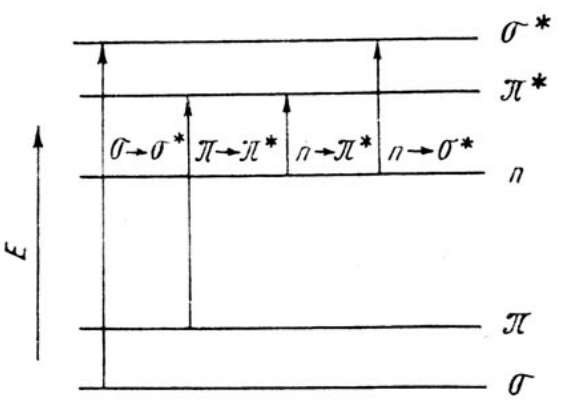
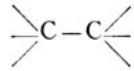
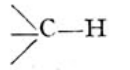
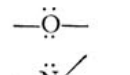
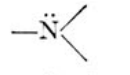
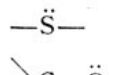
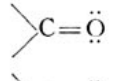
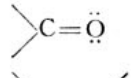
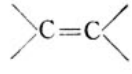


Fig. 31. Tipuri de tranziții electronice.

Tipuri de tranziții electronice

Legătura	*Tipul tranziției*	λ, mμ (valori medii)
	$\sigma \longrightarrow \sigma^*$	150
	$\sigma \longrightarrow \sigma^*$	150
	$n \longrightarrow \sigma^*$	185
	$n \longrightarrow \sigma^*$	195
	$n \longrightarrow \sigma^*$	195
	$n \longrightarrow \sigma^*$	190
	$n \longrightarrow \pi^*$	300
	$\pi \longrightarrow \pi^*$	190

pușilor ce conțin atomi cu electroni neparticipanți, ca oxigenul și azotul, prezintă interes deosebit pentru chimia organică. Aceste tranziții necesitînd energii mai mici, benzile de absorbție se vor situa la lungimi de undă mai mari decît cele corespunzătoare tranzițiilor $\sigma \longrightarrow \sigma^*$.

Tranzițiile de tip $\pi \longrightarrow \pi^*$ sînt caracteristice compușilor cu duble legături. Lungimile de undă ale benzilor de absorbție sînt influențate de natura substituenților și de geometria moleculară (v. tabela 5).

În discutarea spectrelor electronice se întîlnesc unii termeni specifici ca:

— *cromofor*, grupă covalentă nesaturată datorită căreia are loc absorbția electronică;

— *auxocrom*, grupă saturată care în vecinătatea unei grupe cromofore, modifică lungimea de undă și intensitatea maximului de absorbție;

— *efect batocrom*, deplasarea maximului de absorbție spre lungimi de undă mai mari, datorită unei substituiri în moleculă sau a influenței unui solvent;

— *efect hipsocrom*, deplasarea maximului de absorbție spre lungimi de undă mai mici, datorită aceloraşi cauze;

— *efect hipercrom*, creșterea intensității absorbției;

— *efect hipocrom*, scăderea intensității absorbției.

Aparatele pentru determinarea spectrelor de electroni au construcții similare cu cele folosite în *IR*. Principalele diferențe constau în folosirea lămpilor de tungsten sau a arcului de hidrogen ca surse de radiații, a prismelor și cuvelor din cuarț (care sînt transparente în *UV*) și a unei celule fotoelectrice ca detector.

Spectrul de absorbție a unui compus se reprezintă grafic prin așa-numita *curbă de absorbție* care redă variația coeficientului molar de extincție ε (uneori se folosește lgε) cu lungimea de undă λ.

În figura 32 este redată curba de absorbție în *UV* a acetonei dizolvată în ciclohexan. Absorbția (slabă) a acetonei cu maximul de absorbție la 280 nm este rezultatul tranziției unui electron *n* (neparticipant) la un nivel de energie mai ridicat, π^*. Cel de-al doilea maxim de absorbție de la 190 nm se datorește tranziției $\pi \longrightarrow \pi^*$.

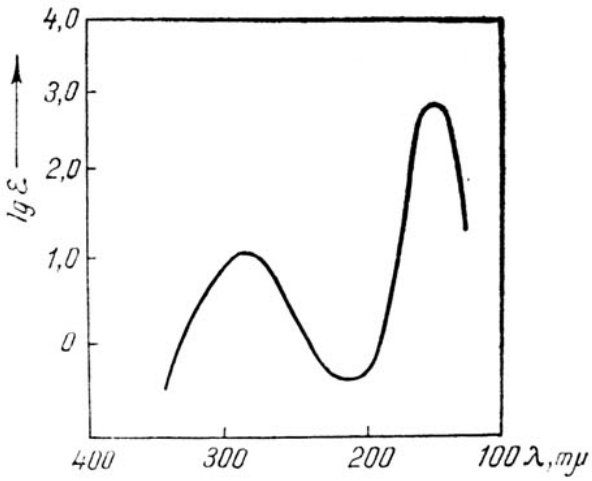


Fig. 32. Spectrul de absorbție în *UV* al acetonei.

Tranzițiile electronilor de la un nivel energetic inferior la un nivel energetic superior, fiind însoțite de schimbări în energia de vibrație și rotație a moleculei, nu este posibilă rezolvarea benzilor în structuri fine și de aceea absorbția corespunzătoare excitării electronilor este relativ largă (fig. 32).

Spectrul electronic al unui compus organic fiind o proprietate caracteristică, poate fi folosit ca o dovadă de identitate și de puritate a compusului.

Spectrele electronice, mai ales corelate cu cele *IR* și de *RMN*, pot da indicații asupra structurii unor izomeri și pot servi la determinarea împiedecărilor sterice din moleculele organice.

4.3.2.5. Spectre de fluorescență

Moleculele excitate în urma unor tranziții electronice pot suferi transformări chimice, se pot dezactiva prin cedarea energiei moleculelor vecine sau pot emite o cuantă de lumină. Emisia spontană de lumină este numită *fluorescentă* și se produce în orice direcție în spațiu, fenomen ce se observă uneori cu ochiul liber.

Lungimea de undă a luminii emise este mai mare decît a luminii care a produs excitarea (fluorescența). De aceea fluorescența violetă poate fi produsă de radiații ultraviolete iar cea roșie de radiații portocalii.

Spectrele de fluorescență, care sînt imaginea în oglindă a spectrelor electronice, furnizează date privind starea electronică a moleculelor. Cu ajutorul fluorescenței se poate pune în evidență poziția componentelor incolore de pe o cromatoplacă (în cromatografia pe strat subțire).

Emisia lentă de lumină este numită *fosforescență*.

4.3.2.6. Spectre de rezonanță magnetică nucleară

La spectrele de electroni și spectrele de vibrație descoperite încă din secolul trecut s-au adăugat *spectrele de rezonanță magnetică nucleară (RMN)* descoperite în anul 1946 (P u r c e l și B l o c h). Deși acestea sînt limitate la compușii care conțin atomi cu nuclee cu număr impar de protoni și neutroni H^1, F^{19}, C^{13}, P^{31} au o mare importanță pentru stabilirea structurii moleculelor organice.

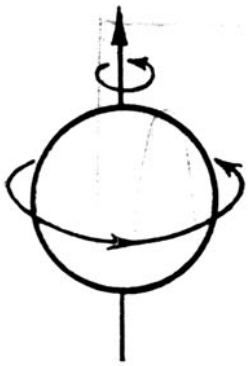


Fig. 33. Reprezentarea mișcării unui nucleu în jurul propriei sale axe.

Majoritatea moleculelor organice conținînd H^1, pot da spectre de rezonanță magnetică protonică.

Nucleul de hidrogen fiind o sarcină electrică ce se rotește, generează un moment magnetic ce poate lua una din valorile $\pm 1/2$ (alte nuclee iau o valoare egală cu un multiplu de $1/2$, 1, $3/2$, 2...)

Dacă nucleul este introdus într-un cîmp magnetic, momentul său magnetic (spinul) se va orienta astfel încît să aibă una din pozițiile cuantificate:

— *paralel cu direcția cîmpului magnetic* H_0, poziție ce corespunde unei energii scăzute sau

— *antiparalel* (în sens contrar) cu cîmpul în urma unei absorbții de energie (unei tranziții de orientare). Ca și în cazul altor spectre tranzițiile între cele două stări corespund emisiei sau absorbției de energie.

Frecvențele necesare tranzițiilor depind de valoarea momentului magnetic nuclear μ_n și de intensitatea cîmpului magnetic H_0 aplicat:

$$\nu = \mu_n H_0 / Ih,$$

în care: I este numărul de spin care determină numărul de orientări posibile (de nivele energetice) pe care le poate lua spinul magnetic nuclear într-un cîmp magnetic uniform: $2I + 1$; h — constanta lui Planck.

Pentru realizarea spectrului *RMN*, proba introdusă într-o fiolă mică de sticlă se așază într-o bobină de inductanță și împreună cu aceasta într-un cîmp magnetic omogen generat de un electromagnet (fig. 34).

Bobina este un braț al unei punți de radiofrecvență, alimentată de la un generator de radiofrecvență de 60 sau 100 MHz.

Cîmpul de radiofrecvență generat de bobină este în parte absorbit de nucleele compusului studiat iar pierderea de energie apare ca o creștere aparentă a rezistenței în bobină, ducînd la dezechilibrarea punții. Detectorul punții sesizează aceasta sub forma unui semnal care este amplificat și înregistrat. Dacă se variază puțin cîmpul magnetic (baleiază) în funcție de timp, astfel ca să cuprindă și valoarea rezonanței (cînd proba absoarbe energie),

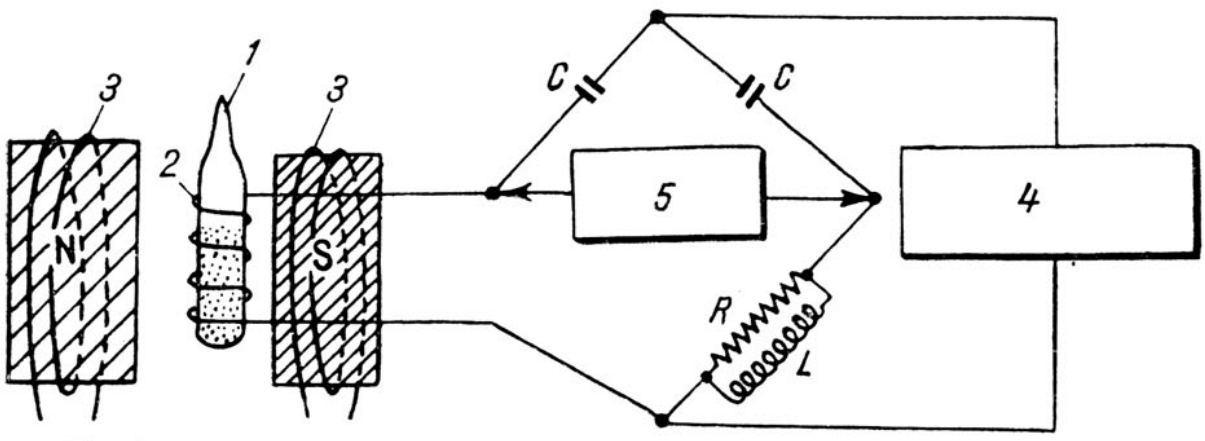


Fig. 34. Schema de principiu a unui spectrograf de rezonanță magnetică nucleară:
1 — fiolă cu probă de cercetat; *2* — bobină de inductanță; *3* — electromagnet; *4* — generator de radiofrecvență; *5* — amplificator și înregistrator.

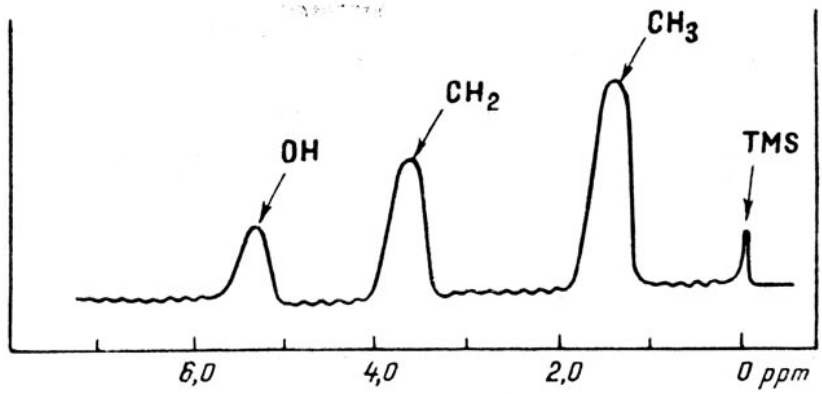


Fig. 35. Spectrul *RMN* al etanolului obținut într-un cîmp magnetic de omogenitate apreciabilă.

apare un singur semnal de rezonanță (fig. 34). Există și aparate la care se variază frecvența.

Spectrele *RMN* se reprezintă grafic printr-o curbă ce redă variația intensității absorbției în funcție de frecvența de absorbție (luată în cicluri pe secundă *CPS* ori în părți per milion, *ppm*) sau de cîmpul magnetic aplicat. În figura 35 este redat spectrul *RMN*, al alcoolului etilic, obținut la folosirea unui cîmp de omogenitate apreciabilă.

Cele trei semnale de intensități diferite sînt atribuite protonilor din grupele: —OH, $\rangle CH_2$ și $—CH_3$.

Electronii din jurul nucleului îl ecranează parțial de cîmpul magnetic aplicat.

Liniile de forță ale cîmpului magnetic exterior H_0 sînt atenuate de cîmpul magnetic H_e care însoțește curentul electric produs de mișcarea electronului. Pentru obținerea semnalului de rezonanță cîmpul aplicat trebuie să fie modificat încît să compenseze efectul ecranării. De aceea, protonii cu densități electronice diferite în jurul lor (diferiți din punct de vedere chimic) vor intra în rezonanță la intensități diferite ale cîmpurilor aplicate.

Deplasări chimice. Diferența dintre intensitățile cîmpului corespunzătoare la două semnale din spectru se numește deplasare chimică și se notează cu δ.

Distanța dintre diferitele semnale se măsoară în raport cu poziția unui compus standard care dă un singur semnal intens și foarte îngust. Cel mai utilizat standard este tetrametilsilanul (TMS), $(CH_3)_4Si$ deoarece are 12 protoni perfect echivalenți și puternic ecranați (din care cauză semnalul lor se află la extremitatea de cîmp a scării aparatului).

Deplasarea chimică a unui proton este dată de relația:

$$\delta = \frac{H_{standard} - H_{proton}}{H_{standard}}.$$

Deoarece, diferența de cîmp este foarte mică iar valoarea absolută a cîmpurilor foarte mare și ar rezulta pentru δ valori foarte mici, convențional δ se exprimă în părți per milion (*ppm*).

$$\delta_{(ppm)} = \frac{H_{standard} - H_{proton}}{H_{standard}} \cdot 10^6.$$

Deplasările chimice au pentru majoritatea protonilor valori cuprinse între 0 și 10.

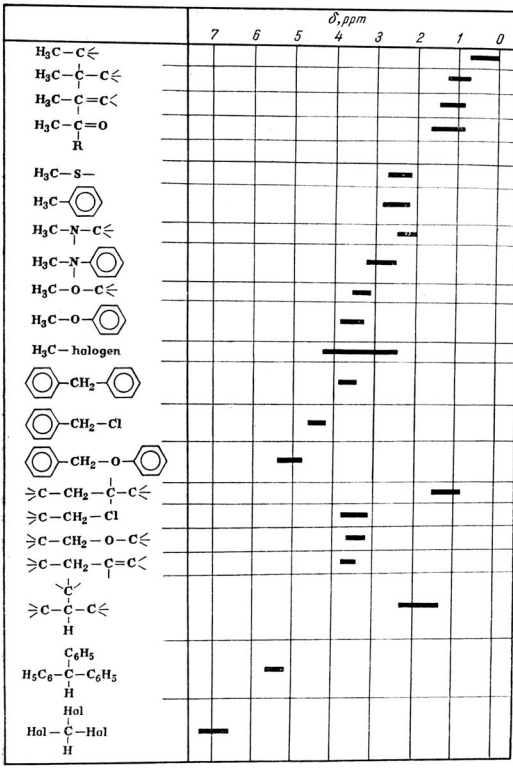
Unii autori consideră valoarea de referință pentru $(CH_3)_4Si$ egală cu 10 și exprimă deplasarea chimică prin τ,

$$\tau_{(ppm)} = 10 - \delta_{(ppm)}.$$

În tabela 6 sînt trecute deplasările chimice ale unor protoni cu grupe de atomi vecine diferite.

TABELA 6

Deplasări chimice caracteristice



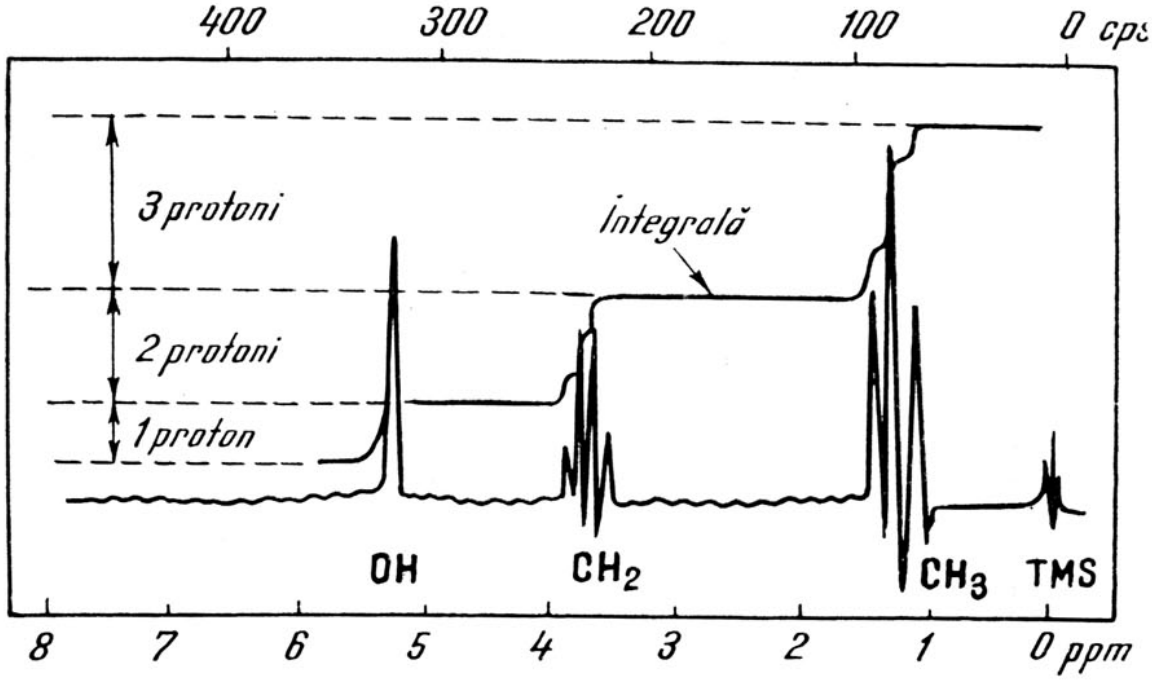


Fig. 36. Spectrul *RMN* al etanolului obținut într-un cîmp de omogenitate înaltă.

Cuplarea spin-spin. În figura 36 este reprezentat spectrul *RMN* al etanolului obținut la utilizarea unui cîmp magnetic de înaltă omogenitate. Se observă că cele trei semnale sînt despicate în mai multe benzi înguste. Despicarea se datorește interacțiunii dintre spinul nuclear al unui proton și spinul nuclear al unui proton de la un atom de carbon vecin. Interacțiunea numită cuplare spin-spin se face indirect prin intermediul electronilor de legătură datorită tendinței acestora de a-și împerechea spinul cu acela al celui mai apropiat proton. Această interacție se transmite prin electronii de legătură pînă la protonul următor. În figura 37 este redat unul din cele mai simple tipuri de cuplare.

Multiplicitatea împărțirii semnalului este determinată de numărul de protoni vecini identici și este dată de relația $n + 1$ în care n este numărul de protoni vecini identici. Un proton vecin cauzează un dublet, iar doi protoni echivalenți vecini, un triplet.

Distanța dintre maximele benzilor înguste ale unui semnal, numită *constantă de cuplaj* și notată cu j, este o măsură a gradului de cuplare a spinilor care produc semnalul, cu protoni vecini. J este independentă de intensitatea H_0 a cîmpului aplicat și se exprimă în Hz sau cicluri pe secundă (*cps*).

Intensitatea relativă a vîrfurilor unui multiplet depinde de valoarea lui n. Astfel, pentru dublet ($n = 1$) raportul este de 1 : 1; pentru triplet ($n = 2$) raportul este de 1 : 2 : 1 ceea ce corespunde la formula generală $(a+b)^n$.

Spectrului *RMN* format din semnale, i se poate adăuga un spectru integral care arată numărul de protoni

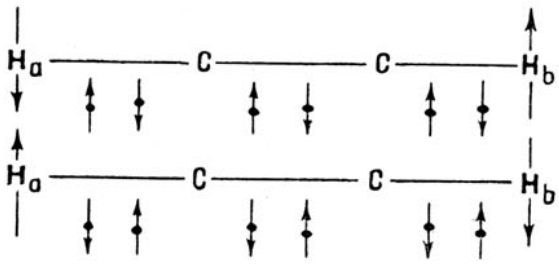


Fig. 37. Cuplarea spinilor protonilor prin intermediul electronilor de legătură.

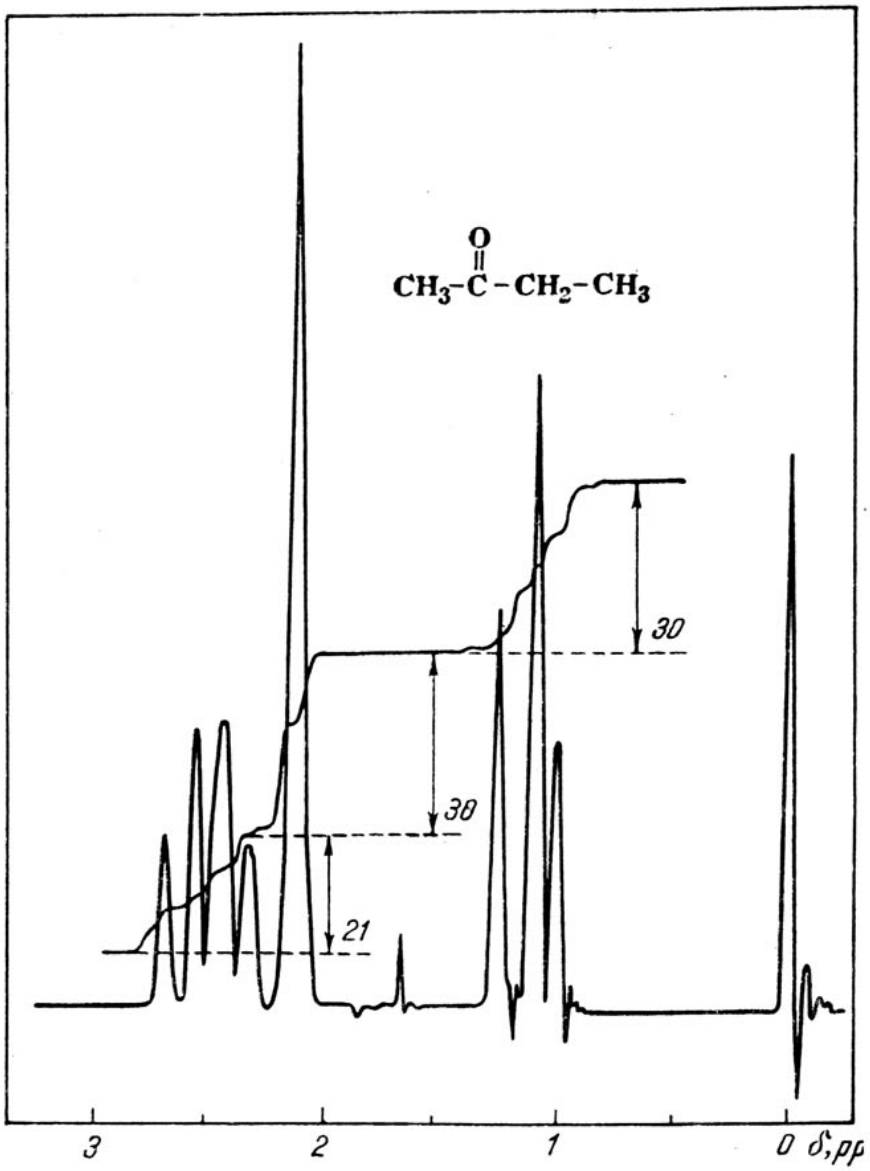


Fig. 38 Spectrul *RMN* al metiletilcetonei, C_4H_8O. Se identifică trei grupuri de semna'e (cuartet la $\delta = 2,45$, singlet la $\delta = 2,12$ și triplet la $\delta = 1,09$ ppm). Totalul intensităților, 81, (21 + 30 + 30) împărțit la 8 (protoni), corespunde la 10 unități pentru un proton. Rezultă că cuartetului îi corespund doi protoni, tripletului trei și singletului trei protoni echivalenți. Cuartetul și tripletul se datoresc cuplajului din grupa etil, $-CH_2-CH_3$.

din fiecare grupă care dă un semnal (singlet, dublet, multiplet). În figura 36 reprezentînd spectrul *RMN* al etanolului, se observă, urmărind curba integrală, la cîți protoni corespunde fiecare semnal.

Spectrometria de *RMN* bazată pe determinarea deplasărilor chimice și a constantelor de cuplare este una din cele mai eficiente metode de identificare, analiză și determinare a structurii compușilor organici. În figura 38 este prezentat și analizat, pentru exemplificare *spectrul RMN* al metiletilcetonei.

4.3.2.7. Spectre de rezonanță paramagnetică electronică

Principiul metodei de *rezonanță paramagnetică electronică RPE*, sau de *rezonanță electronică de spin, RES*, asemănător cu cel de *RMN* se bazează pe interacțiunea unui compus paramagnetic, situat într-un cîmp magnetic, cu radiații din domeniul microundelor.

Această metodă este aplicabilă numai compușilor ce conțin electroni impari (centri paramagnetici) cum sînt compușii organometalici sau radicalii liberi.

Curba de absorbție a energiei de către compusul paramagnetic supus radiațiilor din domeniul microundelor și așezat într-un cîmp magnetic fix ar trebui să fie o linie verticală; datorită însă interacțiilor spin-spin apar mici cîmpuri magnetice locale, care se suprapun cîmpului exterior și fac ca fenomenul de rezonanță să nu se producă la o valoare fixă a cîmpului H ci pe un interval cuprins între $H + \Delta H$ și $H - \Delta H$ iar curba de absorbție are forma unui clopot (fig. 39 *a*).

Frecvent se înregistrează derivata curbei de absorbție, în funcție de intensitatea cîmpului magnetic (fig. 39 *b*).

La analiza spectrelor de *RES* se iau în considerare următorii parametri caracteristici: factorul g (factor giromagnetic sau de scindare), mărimea absorbției, lărgimea benzii, tipul de despicare și constanta de cuplaj (distanța dintre liniile componente ale multipleților).

Spectrele de *RES* pun în evidență formarea de radicali intermediari în reacțiile organice. Totodată, permit determinarea structurii electronice a radicalilor liberi prin datele furnizate privind constantele de cuplare.

4.3.2.8. Spectre de masă

Spectrometria de masă folosită în chimia anorganică la determinarea maselor atomice medii este folosită și în chimia organică la determinări de mase moleculare, dozări cantitative și mai ales la obținerea de informații privind structura compușilor.

În principiu, în spectrometrele de masă are loc bombardarea probei de cercetat la presiune foarte joasă cu un fascicul de electroni urmată de devierea ionilor pozitivi rezultați și separarea lor în funcție de raportul masă/sarcină (m/e). Majoritatea ionilor au însă o singură sarcină.

Un spectrometru de masă cuprinde următoarele părți cu funcțiunile corespunzătoare.

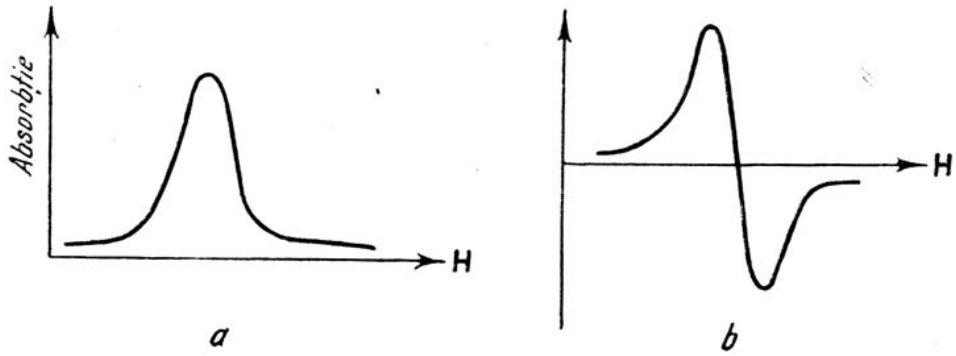


Fig. 39. Curbe *RES*: *a* — forma gaussiană; *b* — derivată.

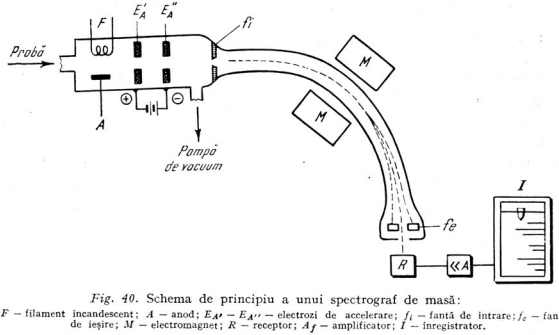


Fig. 40. Schema de principiu a unui spectrograf de masă:
F – filament incandescent; A – anod; $E_{A'} - E_{A''}$ – electrozi de accelerare; f_i – fantă de intrare; f_e – fantă de ieșire; M – electromagnet; R – receptor; A_f – amplificator; I – înregistrator.

Proba este introdusă într-o cameră (fig. 40) menținută sub vid (la 10^{-6}— — 10^{-7} mm Hg) în care moleculele sînt bombardate cu electroni emiși de un filament încălzit F și accelerați de un anod A la energii de ordinul 10 — — 100 eV. Ionii pozitivi formați trec în spațiul de accelerare dintre electrozii E'_A și E''_A între care există o diferență de potențial de ordinul miilor de volți.

După ce trec printr-o fantă f_i ionii intră în cîmpul magnetic unde parcurg drumuri pe traiectorii curbe de diferite raze în funcție de raportul m/e.

Fluxul de ioni trece apoi printr-o fantă de ieșire f_e și cade pe receptorul R producînd un semnal care este preluat de amplificator și înregistrat cu un înregistrator cu peniță sub forma unor linii de intensități diferite (fig. 41).

Pentru a putea înregistra tot spectrul, fie că se menține același cîmp magnetic și se deplasează fanta (f_e), care vine succesiv în fața diferitelor fascicule de ioni, fie că se menține fanta fixă și se variază cîmpul magnetic.

Prin bombardarea unei molecule cu electroni se poate produce smulgerea unuia (și eventual a mai multor electroni) cu formarea unui cation-radical (ion-molecular).

$$M + e^{\ominus} \longrightarrow M^{\oplus} + 2e^{\ominus}$$

Electronii rămași în moleculă se distribuie pentru formarea unui ion cît mai echilibrat; are loc însă o slăbire a tuturor legăturilor rămase ale moleculei, în funcție de tăria lor și ionul molecular se descompune rapid cu formarea unui număr mare de fragmente.

Datorită presiunii reduse a vaporilor din spectrofotometrul de masă probabilitatea de ciocnire a fragmentelor este foarte mică; descompunerile sînt unimoleculare.

Recunoașterea ionului molecular inițial permite aflarea masei moleculare exacte și nu aproximarea ei ca în cazul tuturor celorlalte metode folosite în chimia organică.

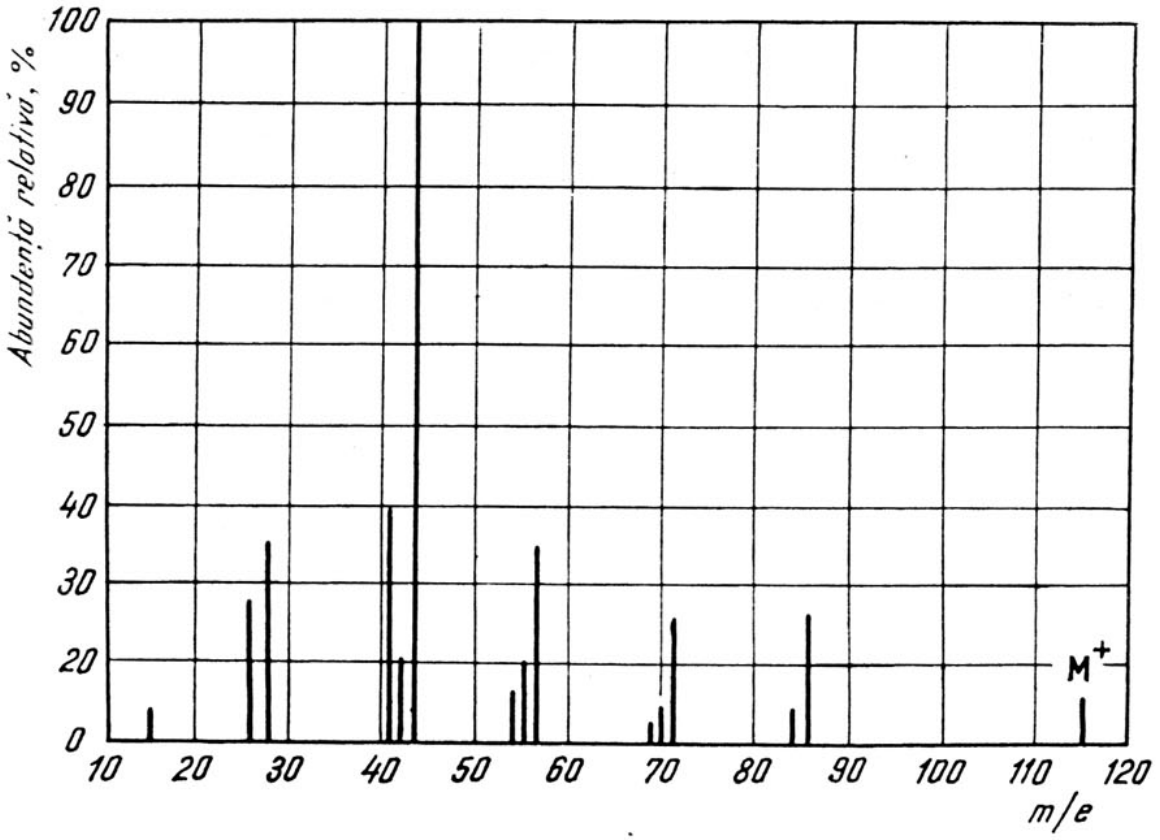
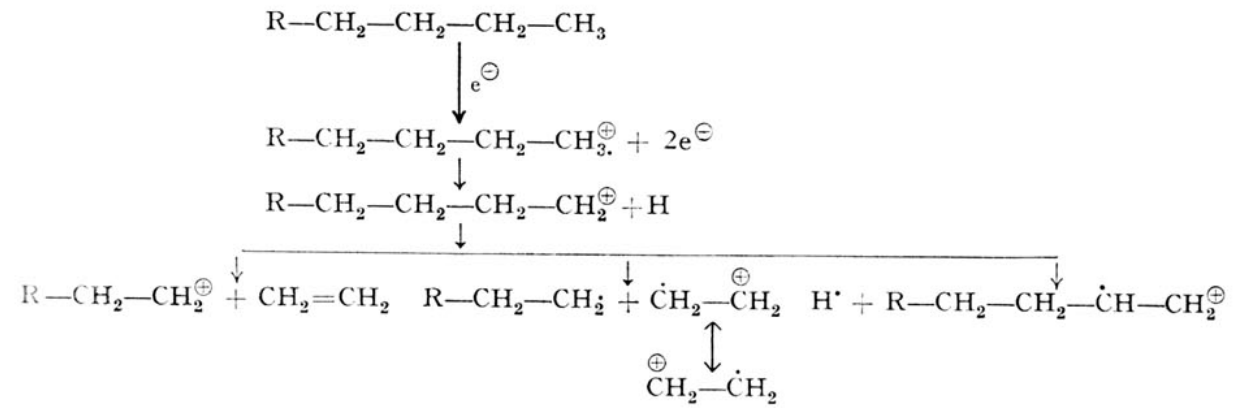


Fig. 41

Prin supunerea, de exemplu, a *n*-alcanilor acțiunii fasciculului de electroni la o energie de 10 eV, se formează ioni moleculari care prin pierderea unui atom de hidrogen se transformă în ioni pozitivi primari.



Ionii pozitivi primari se pot scinda cu pierderea de molecule de etilenă sau de atomi de hidrogen.

În figura 41 este prezentat ca exemplu spectrul de masă al *n*-octanului, care este un spectru de linii de diferite intensități, situate la diferite valori ale *m/e*. Se observă în spectru un semnal slab care apare la numărul de masă 114 corespunzător masei moleculare a octanului.

Prin așezarea fragmentelor rezultate la bombardarea cu electroni a moleculei complicate, împreună, ca într-un joc de cuburi, se poate afla structura moleculei inițiale.

În afara metodelor spectrale, o serie de alte metode fizice sînt încă folosite pentru identificarea compușilor organici. Astfel, determinarea temperaturii de fierbere și de topire a solubilității, a indicelui de refracție, a refracției moleculare, a densității, a volumului molecular, a parachorului etc., contribuie la caracterizarea fiecărui compus organic.

4.3.3. Metode fizice pentru stabilirea structurii moleculelor organice

4.3.3.1. Indicele de refracție și refracția moleculară

Indicele de refracție, definit ca raportul dintre sinusul unghiului de incidență și sinusul unghiului de refracție

$$n = \frac{\sin i}{\sin r},$$

este o proprietate caracteristică a fiecărui compus. Pentru compușii organici lichizi n are valori cuprinse între 1,3 și 1,8 iar pentru cei solizi pînă la 2,5.

Valoarea indicelui de refracție fiind influențată mult de prezența impurităților, determinarea lui constituie o metodă de verificare a purității compușilor organici. De asemenea, valoarea indicelui de refracție depinde de lungimea de undă a luminii folosită și de temperatură; de aceea se lucrează la temperatură constantă (de obicei la 20°C), și în lumină monocromatică (linia D, galbenă a sodiului cu $\lambda = 5\,893$ Å), iar indicele de refracție se notează cu n_D^{20}.

Importantă pentru stabilirea structurii compușilor organici este o funcție a indicelui de refracție, *refracție specifică* dedusă pe baza teoriei electromagnetice a luminii.

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}.$$

Produsul dintre refracția specifică și masa moleculară este numit *refracție moleculară* (Lorentz-Lorentz).

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}.$$

Refracția moleculară este caracteristică fiecărei substanțe și nu depinde de temperatură, presiune și starea de agregare a substanței dar depinde de lungimea de undă; ea are dimensiunile unui volum și se exprimă în cm^3.

Refracția luminii fiind determinată de electronii din moleculă, deci de legăturile dintre atomi, se poate considera că refracția moleculară este suma refracțiilor tuturor legăturilor din moleculă. Folosind rezultatele unor determinări experimentale și calculate s-au stabilit valorile refracțiilor diferitelor legături covalente, care s-au tabelat.

TABELA 7

Refracțiile unor legături covalente, R_D

Legătura	R_D	*Legătura*	R_D
C—H	1,676	C—O (ester)	1,46
C—C	1,296	C=O	3,32
C=C	4,17	C—S	4,61
C≡C (terminal)	5,87	C=S	11,91
C≡C (neterminal)	6,24	C—N	1,57
C—C (ciclopropan)	1,49	C=N	3,76
C—C (ciclohexan)	1,27	C≡N	4,82
C—C (aromatic)	2,688	O—H	1,66
C_6H_5	24,508	N—H	1,76
C—Cl	6,51	N=N	4,12
C—Br	9,39	N—N	1,99
C—O (alcool, eter)	1,54	N=O	4,00

Valorile refracțiilor de legătură diferă chiar pentru aceeași legătură, în funcție de grupele existente în vecinătate (tabela 7).

Cînd pentru un anumit compus valorile determinate pe cale experimentală folosind formula Lorentz-Lorentz, pentru refracția moleculară, nu coincid cu cele calculate prin însumarea refracțiilor de legătură, diferența este numită *exaltație*, și este un criteriu de apreciere a structurii compușilor. De exemplu, izomerii I și II au aceeași valoare a refracției moleculare, determinată prin calcul dar valoarea găsită experimental, măsurînd indicele de refracție și densitatea (folosind relația Lorentz-Lorentz) este mai mare pentru izomerul II în care dublele legături sînt mai apropiate (conjugate) decît în izomerul I.

$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ (I) $\qquad$ $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$ (II)

4.3.3.2. Parachorul

Informații similare cu refracția moleculară furnizează și *parachorul*. Acesta este o funcție moleculară empirică, notată cu P, care depinde de tensiunea superficială γ (măsurată în dyne/cm), densitate și masa moleculară a compușilor (Sugden).

$$P = \frac{\gamma^{1/4} M}{d}.$$

Deoarece $\gamma^{1/4}$ variază cu temperatura în mod asemănător cu densitatea, se poate considera că parachorul este independent de temperatură.

Din datele experimentale s-a calculat parachorul diverșilor atomi care servește la calcularea parachorului molecular prin însumare.

Cînd compusul organic conține legături multiple, nuclee aromatice sau lanțuri polietilenice, se constată o creștere a parachorului molecular determinat experimental față de cel calculat prin aditivitate.

Deoarece incrementele (creșterile) pentru dublele legături sînt egale (23,2) indiferent de natura atomilor, iar tripla legătură are un increment dublu față de dubla legătură, se consideră că incrementul pentru parachor este o măsură directă a surplusului de electroni (peste 2) interesați în legăturile chimice, adică o măsură a nesaturării.

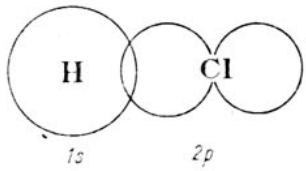
4.3.3.3. Momentul de dipol

Un sistem format din două sarcini electrice punctiforme, la o anumită depărtare, egale și de semn contrar este numit *dipol.*

Produsul dintre mărimea uneia din sarcini (Q) și distanța dintre ele (l) este numit *moment electric de dipol* sau *dipolmoment.*

$$\begin{array}{ccccc} \mu & = & Q & \times & l \\ \text{în} & & \text{în} & & \text{în} \\ \text{Debie} & & \text{u.e.s.} & & \text{Å} \end{array}$$

Existența dipolmomentului poate fi ilustrată la o moleculă simplă ca cea a acidului clorhidric. Legătura dintre cei doi atomi este polar covalentă



în stare gazoasă. Hidrogenul folosește la formarea legăturii orbitalul 1*s* iar clorul orbitalul 2*p*. Acoperirea maximă se obține cînd cele două orbitale sînt colineare.

Perechea de electroni este inegal împărțită între cei doi atomi din care cauză centrele sarcinilor, negativă și pozitivă, nu coincid. Prima sarcină negativă se găsește la jumătatea distanței dintre nuclee iar cea de a doua mai aproape de nucleul atomului de clor încît molecula de acid clorhidric are un moment electric de dipol.

$$\overset{\delta\oplus}{\mathrm{H}} \text{——} \overset{\delta\ominus}{\mathrm{Cl}} \qquad \mathrm{H} \longrightarrow \mathrm{Cl}$$

Momentul de dipol (μ) avînd o mărime ($Q.l$), o direcție și un sens este o mărime vectorială și se reprezintă convențional printr-o săgeată îndreptată de la polul pozitiv spre cel negativ.

La moleculele biatomice momentul de dipol este momentul legăturii. La moleculele poliatomice se consideră un centru al sarcinilor pozitive și altul al celor negative.

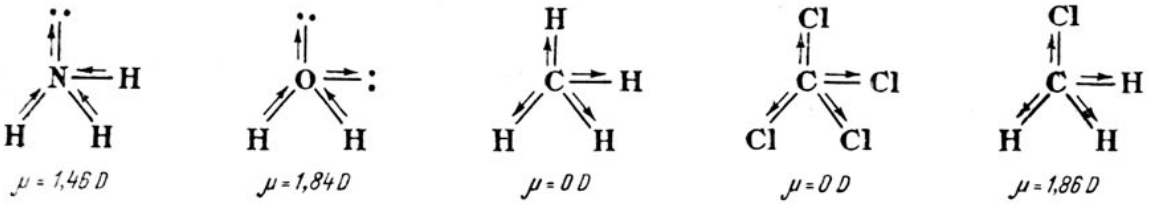
Momente de dipol au moleculele cu legături heterogene (formate între heteroatomi) la care densitatea electronică este mai mare în vecinătatea atomului mai electronegativ. Se poate spune că se formează sarcini fracționare.

C—H; C—N; C—O; C—X

Valorile momentelor de dipol ale cîtorva compuși

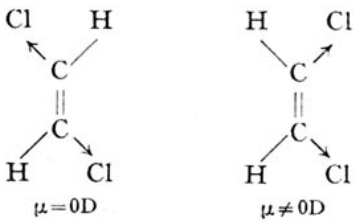
Compus	μ, D	*Compus*	μ, D	*Compus*	μ, D
H_2	0	HF	1,75	CH_4	0
O_2	0	H_2O	1,84	CH_3Cl	1,86
N_2	0	NH_3	1,46	CCl_4	0
Cl_2	0	NF_3	0,24	CO_2	0

Moleculele omogene cu legături de același fel, între atomi, la care repartiția densității electronice este simetrică nu au moment de dipol (tabela 8). De asemenea, nu au dipol moment moleculele poliatomice în care se găsesc legături polare dar care, datorită simetriei lor, la însumarea vectorială a momentelor legăturilor individuale, acestea se pot anula două cîte două.



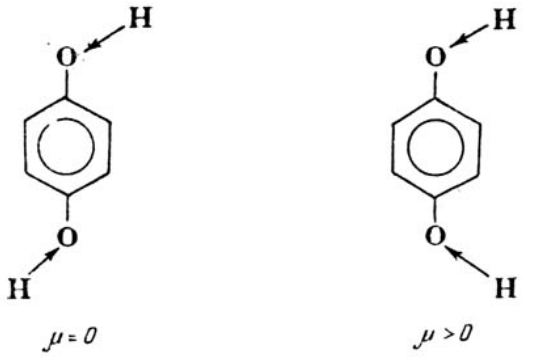
Dipolmomentele moleculelor se pot determina experimental cu ajutorul unor capacimetre (dielcometre) numite dipolmetre, care funcționează pe principiul punților de capacitate sau pe principiul rezonanței circuitelor oscilante.

Valoarea dipolmomentelor dă indicații privind structura moleculei. De exemplu, pentru compușii nesaturați, valoarea momentului de dipol este utilă la precizarea configurației izomerilor geometrici. Astfel izomerul *trans* al 1, 2-dicloretenei are dipolmomentul egal cu zero în timp ce izomerul *cis* diferit de zero.



În unele cazuri, valorile dipolmomentelor măsurate sînt mult diferite de cele calculate prin însumarea vectorială a dipolilor de legătură sau de grupă. De exemplu, pentru hidrochinonă se găsește experimental un moment de dipol egal cu 1,40 D față de zero cît rezultă din calcul. Această constatare a dus la concluzia că valențele oxigenului formînd un unghi diferit de 180° și că în jurul legăturii C—O putîndu-se produce rotația liberă, molecula

poate adopta forme avînd momente de dipol de la zero pînă la o valoare maximă, valoarea măsurată fiind o medie între aceste valori.



$\mu = 0$ $\mu > 0$

4.3.3.4. Polarizabilitate

Sub acțiunea unui cîmp electric repartiția densității electronice de-a lungul unei legături se modifică, se formează un dipolmoment temporar indus, din care cauză molecula tinde să se orienteze în cîmpul electric. Fenomenul este numit *polarizație.*

Momentul electric indus μ_i este proporțional cu intensitatea cîmpului electric, E și cu un coeficient α numit polarizabilitate, caracteristic fiecărei substanțe:

$$\mu_i = \alpha \cdot E.$$

Refracția moleculară fiind un fenomen bazat pe polarizabilitate, indicele de refracție și constanta dielectrică sînt legate prin relația:

$$\varepsilon \cong n^2.$$

Similar cu refracția moleculară se definește și *polarizabilitatea moleculară* (Clausius-Mosotti):

$$P_M = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}.$$

Între polarizabilitatea moleculară și polarizabilitate α (medie, statistică după orientarea moleculelor) există relația:

$$P_M = \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot \bar{\alpha},$$

în care N este numărul lui Avogadro.

Polarizabilitatea, $\bar{\alpha}$, se poate calcula după determinarea experimentală a masei moleculare, a densității și a indicelui de refracție.

O valoare mare a lui $\bar{\alpha}$ indică separarea sarcinilor electrice din moleculă sub influența cîmpului electric.

La unii compuși, care au constante dielectrice mici, acestea nu variază cu temperatura, în timp ce la alți compuși care au moment electric permanent, constantele dielectrice variază cu temperatura.

Inducția polarizării moleculelor este importantă pentru reacțiile heterolitice.

Prin corelarea constantelor dielectrice cu momentele de dipol, acestea pot servi la stabilirea structurii compușilor organici.

5

ENERGIE DE LEGĂTURĂ, ENERGIE DE DISOCIERE, ENERGIE DE FORMARE

Termochimia, care se ocupă cu studiul căldurii degajate sau consumate în timpul unei reacții chimice, face parte din termodinamică, care se ocupă cu studiul schimbărilor de energie.

Energia unui sistem se poate transfera mediului înconjurător prin schimb de căldură sau prin lucru mecanic.

Conținutul de căldură sau *entalpia sistemului* se notează prin H, iar variația entalpiei cu ΔH.

$$\Delta H = H_{final} - H_{inițial}$$

În cazul cînd volumul unui sistem crește, ΔV, opunîndu-se presiunii înconjurătoare, P, sistemul efectuează un lucru mecanic, $p\Delta V$ iar energia mediului înconjurător crește cu cantitatea de lucru mecanic efectuat.

Creșterea energiei este egală cu creșterea entalpiei minus lucrul mecanic,

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V.$$

La sistemele lichide, variațiile de volum fiind foarte mici, termenul reprezentînd lucrul mecanic este neglijabil, iar căldura absorbită sau degajată din sistem devine egală cu variația energiei interne,

$$\Delta E = \Delta H.$$

Cunoașterea căldurilor de reacție este utilă pe de-o parte, pentru evaluarea conținutului în energie a moleculelor iar pe de altă parte, pentru a prevedea uneori mersul reacțiilor chimice.

Căldura de formare (sau *entalpia de formare*) a unui compus este cantitatea de căldură în kcal, degajată sau absorbită la formarea unui mol din acest compus din elemente în stare standard și se notează cu ΔH_f sau ΔH°_{298} (și chiar simplu ΔH). Indicele se referă la presiunea standard.

Valorile căldurilor de reacție se raportează la compuși sau elemente în stare standard, (25°C și 1 at) deoarece variind temperatura, conținutul de energie al diferiților compuși (entalpia lor) variază în mod diferit (căldurile specifice ale compușilor chimici fiind diferite). Pe lîngă aceasta, prin variera temperaturii pot avea loc schimbări de stare de agregare sau de formă cristalină care se produc cu absorbție sau degajare de căldură (călduri latente).

Reacțiile chimice se prezintă cu ajutorul ecuațiilor chimice calitativ — prin indicarea naturii compușilor prin formule și — cantitativ — prin indicarea numărului de moli intrați sau ieșiți din reacție ca și prin indicarea valorii căldurii de reacție. Obișnuit, se notează căldura de reacție alături de ecuația chimică, ca de exemplu:

$$CH_4 + O_2 = CH_2O + H_2O \qquad \Delta H = -50{,}3 \text{ kcal/mol}$$

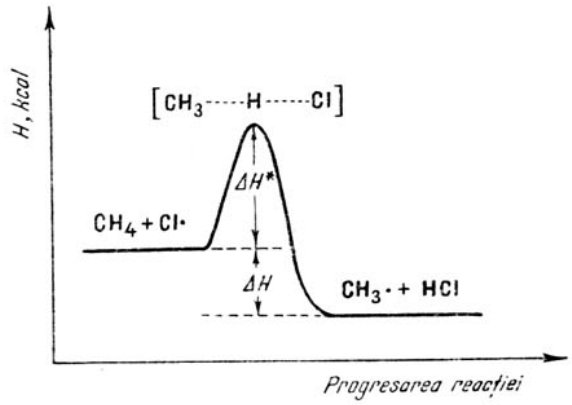


Fig. 42. Variația energiei potențiale pentru reacția:

$CH_4 + Cl^{\cdot} \longrightarrow CH_3^{\cdot} + HCl$ la presiune constantă.

Reacțiile în care entalpia sistemului scade ($\Delta H < 0$) sînt numite *exoterme*, iar reacțiile în care entalpia sistemului crește ($\Delta H > 0$), sînt numite *endoterme*.

Pentru a putea reacționa, în momentul ciocnirii, moleculele trebuie să posede o energie minimă numită *energie de activare* ΔH^*, care poate fi considerată ca o barieră între reactanți și produși (fig. 42).

De exemplu, la clorurarea metanului, atomii de clor, obținuți prin activarea moleculelor de clor cu radiații ultraviolete (cînd se absoarbe aproximativ 70 kcal/mol.), formează un compus intermediar cu metanul în care hidrogenul aparține în aceeași măsură atomului de carbon și celui de clor, cu o energie mai ridicată și care prin descompunere duce la formarea de acid clorhidric și radical metil (ce continuă lanțul)

$$CH_4 + Cl^{\cdot} \longrightarrow CH_3^{\cdot} + HCl \qquad \Delta H = -1 \text{ kcal}$$

Din figura 42 se constată că energia de activare ΔH^* este mult mai mare decît entalpia de reacție ΔH.

Căldura de formare poate fi considerată ca suma tuturor energiilor degajate la formarea legăturilor covalente din moleculă. Căldura de formare este o însușire aditivă la fel ca și refracția moleculară și parachorul.

Conform legii lui H e s s (1840), cantitatea de căldură absorbită sau degajată în cursul unui proces chimic, este aceeași indiferent dacă procesul chimic are loc într-unul sau în mai multe stadii dar pornind de la aceiași reactanți și ajungînd la aceiași produși. De aceea, ecuațiile termochimice se pot scădea și aduna întocmai ca ecuațiile algebrice ceea ce permite aflarea căldurilor de reacție ale unor reacții care nu pot fi determinate experimental.

Prin determinarea *căldurii de ardere* (în bomba calorimetrică) și a celei de hidrogenare (în cazul compușilor nesaturați) s-au putut determina apoi prin calcul căldurile de reacție ale unor reacții reale sau imaginare. De exemplu, pentru a determina *entalpia de formare standard* (căldura de reacție) a etanolului ce corespunde următoarei ecuații chimice:

a) $2C_{(s)} + 3H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} = C_2H_5{-}OH_{(l)}$; $\Delta H = X$

s-au folosit căldurile de ardere ale reactanților întrucît reacția nu s-a putut realiza direct.

b) $C_2H_5{-}OH_{(l)} + 3O_{2(g)} = 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$; $\Delta H = -326{,}70$ kcal/mol

c) $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$; $\Delta H = -94{,}05$ kcal/mol

d) $H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} = H_2O_{(l)}$; $\Delta H = -68{,}32$ kcal/mol.

Înmulțind ecuația *c)* cu 2 și ecuația *d)* cu 3, iar din suma lor scăzînd ecuația *b)* se obține ecuația *a)* cu $X = -66{,}36$ kcal/mol.

Căldurile de formare (ale unor legături chimice), energia legăturilor, variază cu structura moleculelor în care se găsesc. De aceea, energia de legătură este o valoare medie aproximativă. Energia reacției inverse de disociere a legăturilor este însă o proprietate specifică. De exemplu, energia necesară ruperii primei legături C—H din metan este diferită de 1/4 din energia necesară disocierii moleculei metanului în atomii componenți.

Determinarea energiilor de disociere fiind dificilă se folosesc energiile medii de legătură care sînt tabelate (tabela 9).

TABELA 9

Energii medii de legătură

Legătura	*kcal/mol*	*Legătura*	*kcal/mol*
C—C	81	C=C	146
C—H	99	C≡C	200
C—O	85	C=O	177
C—N	73	C=N	147
C—S	65	C≡N	216

Energiile de legătură determinate pentru un compus pot fi folosite pentru aflarea căldurii de formare a altora cu legături asemănătoare. În multe cazuri însă, energia de legătură dintre doi atomi dintr-o moleculă poliatomică este mult influențată de felul atomilor vecini, de legăturile vecine și de prezența anumitor unități structurale în moleculă.

La compușii cu mai multe duble legături în moleculă, despărțite prin legături simple (—C=C—C=C—C=C—), numite sisteme de duble legături conjugate, se constată o diferență între căldurile de formare calculate cu ajutorul energiilor de legătură și cele determinate experimental. *Molecula este mai săracă în energie (mai stabilă)*, față de valoarea așteptată (calculată) datorită deplasării electronilor (conjugării). Această diferență de energie este numită *energie de conjugare* sau de *stabilizare*.

6

HIDROCARBURI

6.1. HIDROCARBURI ACICLICE SATURATE (ALCANI)

Hidrocarburile aciclice saturate numite *alcani* sau *parafine*, au formula generală C_nH_{2n+2}. Conform cu această formulă fiecare termen din seria omoloagă se deosebește de termenul vecin, printr-o grupă CH_2.

6.1.1. Nomenclatură și izomerie de catenă

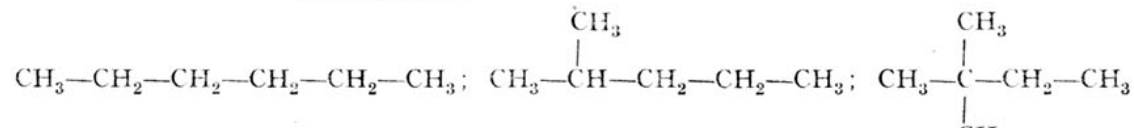
Nomenclatura alcanilor, ca și a altor compuși organici trebuie să permită fie denumirea lor dacă se cunoaște formula de structură sau scrierea formulei de structură, dacă se cunoaște denumirea.

Primii alcani din seria omoloagă sînt numiți; metan CH_4, etan $H_3C—CH_3$, propan $H_3C—CH_2—CH_3$, butan $H_3C—CH_2—CH_2—CH_3$.

Începînd cu al cincilea termen din serie, denumirea alcanilor se obține prin adăugarea sufixului *an* la numele grecesc corespunzător numărului de atomi de carbon conținuți în moleculă: pentan $H_3C—(CH_2)_3—CH_3$, octan $H_3C—(CH_2)_6—CH_3$, decan $H_3C—(CH_2)_8—CH_3$.

Acestor denumiri generice pentru hidrocarburi neramificate și ramificate li s-au adăugat prefixul *n-* pentru hidrocarburile *neramificate (normale)* și prefixul *i-* sau *izo-* pentru hidrocarburile *ramificate (izomere)*.

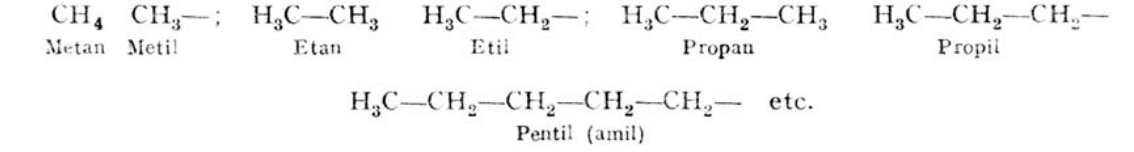
Prefixul *izo-* este folosit pentru a defini o hidrocarbură cu doi radicali metil alăturați iar prefixul *neo-* este folosit pentru a defini trei radicali metil la sfîrșitul unei catene ca de exemplu:



n-Hexan Izohexan Neohexan

Pentru a cuprinde denumirea izomerilor de catenă, se consideră toți alcanii ca derivați ai metanului, în care unul sau toți cei patru atomi de hidrogen sînt substituiți cu radicali monovalenți. Se alege ca atom de carbon „metanic", atomul de carbon legat de un număr maxim de atomi de carbon.

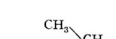
Numele radicalilor monovalenți se obține prin înlocuirea sufixului *an* cu *il* în denumirea alcanilor corespunzători:



Metan Metil Etan Etil Propan Propil

Pentil (amil)

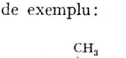
La numele radicalilor se adaugă cînd este cazul prefixul *s-* sau *terț-* pentru a preciza felul atomului de carbon prin care radicalul este legat de restul moleculei; de exemplu



s-Butil

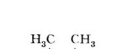
terț-Butil

Această *nomenclatură* numită *rațională* se poate aplica unor hidrocarburi ca de exemplu:



Tetrametilmetan

Triizopropilmetan



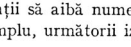
Hexametiletan

Numărul izomerilor de catenă crește foarte mult cu creșterea numărului de atomi de carbon din moleculă. Dacă la decan (C_{10}) sînt posibili 75 de izomeri, la eicosan (C_{20}) se pot prevedea 366 319.

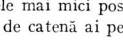
Nomenclatura rațională poate fi aplicată numai hidrocarburilor cu structură ramificată cu pînă la 8 atomi de carbon; începînd cu alcanul C_8H_{18} numai unii izomeri structurali pot fi denumiți rațional. De aceea Uniunea Internațională de chimie pură și aplicată, IUPAC*, a adoptat și recomandat o nomenclatură mai sistematică.

Conform recomandărilor *IUPAC* se ia ca bază numele celei mai lungi catene neramificate în care se numerotează atomii de carbon consecutivi astfel ca substituenții să aibă numerele cele mai mici posibile.

Astfel, de exemplu, următorii izomeri de catenă ai pentanului se denumesc:



2-Metilbutan



2,2-Dimetilpropan

La alcanii ramificați radicalii din catena principală pot fi citiți în ordine alfabetică (ca în revista *Chemical Abstracts***) sau în ordinea complexității

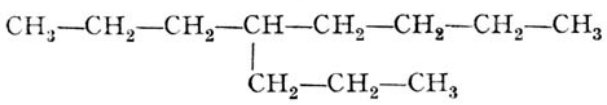
* International Union of Pure and Applied Chemistry.

** Revistă în care este recenzată toată literatura chimică din lume. *Referativnîi Jurnal Himia* prezintă de asemenea scurte rezumate ale articolelor dintr-un număr foarte mare de reviste apărute în întreaga lume.

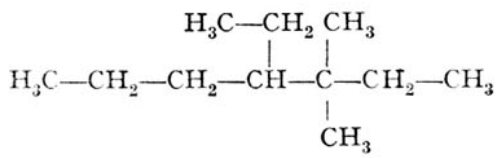
lor crescînde și apoi se adaugă prefixele multiplicative, (di, tri etc.), fără a ține seama de ordinea alfabetică. De exemplu:

Denumirea: *Formula de proiecție:*

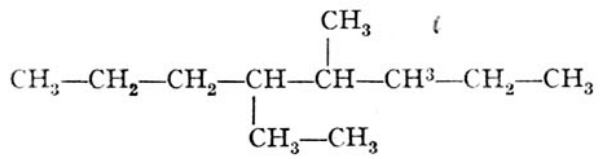
4-Propiloctan
(nu 4-butilheptan)



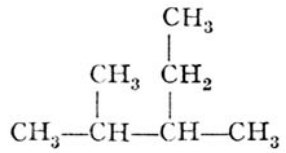
4-Etil-3, 3-dimetilheptan



4-Metil-5-etiloctan
(în ordinea complexității) sau
4-etil-5-metil cctan
(în ordinea alfabetică)



2, 3-Dimetilpentan



Numele radicalilor bivalenți, care rezultă prin îndepărtarea a cîte unui atom de hidrogen de la doi atomi de carbon marginali ai unui alcan se obține prin adăugarea sufixului *en* la numele radicalului monovalent ca de exemplu, etilen (—CH_2—CH_2—), propilen —CH_2—CH—CH_3 trimetilen (—CH_2—CH_2—CH_2—) etc.

Radicalii bivalenți rezultați prin îndepărtarea a doi atomi de hidrogen de la același atom de carbon; au sufixul *iliden*: etiliden $\left(CH_3—CH\right\langle\right)$, propiliden $\left(CH_3—CH_2—CH\right\langle\right)$, benziliden $\left(C_6H_5—CH\right\langle\right)$ etc.

Radicalii —CH_2— și $HC\equiv$ sînt denumiți respectiv metilen și metin.

6.1.2. Izomerie conformațională

Moleculele unui compus organic pot adopta forme spațiale diferite, datorită rotației libere în jurul axei ce trece prin nucleele a doi atomi uniți prin legătură σ, forme ce se numesc *conformații.*

Molecula de etan ale cărei distanțe interatomice și unghiuri de valență au fost deduse din studii spectrale și de difracție de electroni (fig. 43) poate adopta două conformații diferite în urma rotirii libere a atomilor de carbon în jurul legăturii σ.

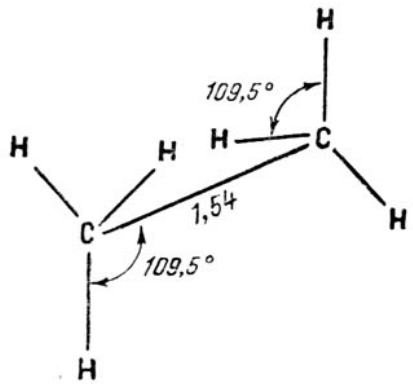
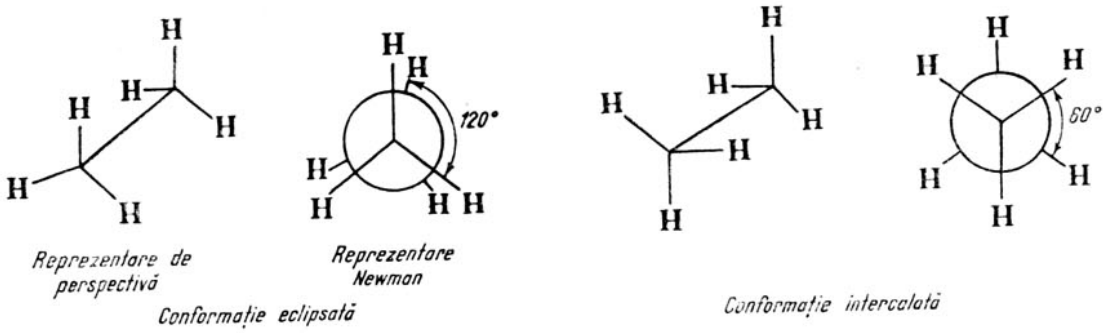


Fig. 43. Distanțele interatomice și unghiurile de valență din molecula de etan.



În *conformația eclipsată* atomii de hidrogen de la cei doi atomi de carbon se găsesc unul în fața altuia încît privind modelul moleculei etanului de-a lungul axei ce unește nucleele atomilor de carbon nu se văd decît trei atomi de hidrogen, ceilalți trei fiind situați în spatele lor.

În *conformația intercalată*, atomii de hidrogen au o poziție corespunzătoare unei rotiri cu 60° în jurul legăturii C—C (față de conformația eclipsată). Privind modelul moleculei etanului în același mod se pot observa toți atomii de hidrogen.

Unele proprietăți fizice arată că rotația nu este cu totul liberă, că forma intercalată corespunde unei energii potențiale minime, care crește cînd are loc rotirea, forma eclipsată corespunzînd unei energii potențiale maxime (fig. 44). În cazul etanului pentru a trece, în urma rotirii, de la conformația intercalată la cea eclipsată, trebuie învinsă o energie de torsionare de 3 kcal/mol.

Diferența de conținut de energie între asemenea conformeri fiind foarte redusă mișcările de rotație în jurul legăturilor σ pot fi produse de energia termică la temperatura camerei, ele fiind o formă a agitației termice a moleculelor. Trecerea conformerilor dintr-unul în altul se încetinește cu scăderea temperaturii.

În cazul propanului rotirea în jurul celor două axe C—C, este liberă. Datorită însă faptului că volumul grupei metil este considerabil mai mare

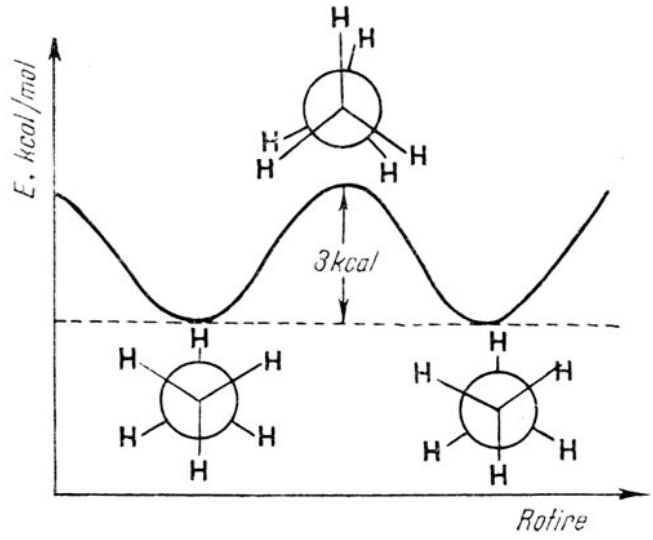
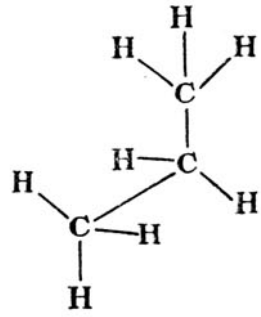
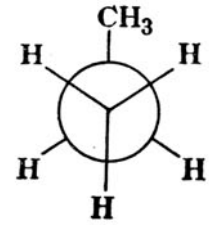


Fig. 44. Variația energiei potențiale în timpul rotirii în jurul legăturii C—C, din etan.

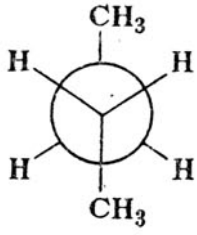
decît al hidrogenului, pentru învingerea barierei de torsionare este necesară o energie cu puțin mai mare (3,3 kcal/mol) decît în cazul etanului.



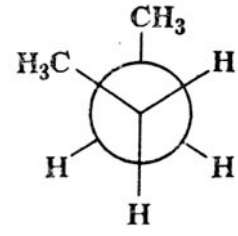


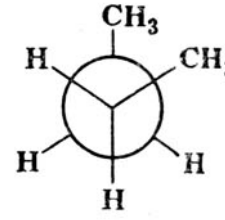
Trecînd la *n*-butan, care poate fi considerat ca derivînd de la etan prin înlocuirea a doi atomi de hidrogen cu radicali metil, cu volum mai mare decît al hidrogenului, se constată că formele cele mai stabile sînt cele în care grupele metil sînt mai distanțate între ele.

Pe lîngă cele două conformații întîlnite și la etan (eclipsată și intercalată), butanul, datorită faptului că atomii care satisfac valențele atomilor de carbon C_2—C_3 nu mai sînt identici, poate adopta în urma rotirii mai multe conformații eclipsate sau intercalate neidentice.



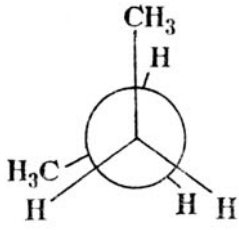
Anti

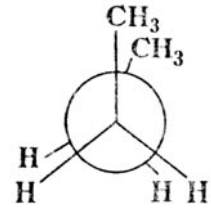


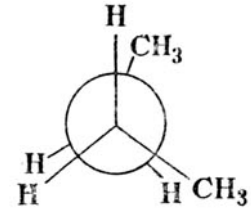


Sin (gauche)

Conformații intercalate







Conformații eclipsate

Spectrele de *IR* și Raman ale *n*-butanului la temperatură scăzută, sînt sărace în benzi, corespunzînd unei conformații *anti* mai simetrice, de joasă energie. Prin ridicarea temperaturii apar benzi suplimentare atribuite formelor *sin* cu energie mai ridicată, care se găsesc în echilibru cu forma *anti*.

Reprezentînd variația energiei potențiale în funcție de unghiul de rotație în jurul axei legăturii C_2—C_3 din *n*-butan (fig. 45) se constată între cele două forme intercalate *anti* și *sin* o diferență de 0,9 kcal/mol. Și cele două forme eclipsate au valori diferite ale energiei potențiale (ale barierelor de energie). Formei eclipsate, în care grupa metil se găsește „față în față"

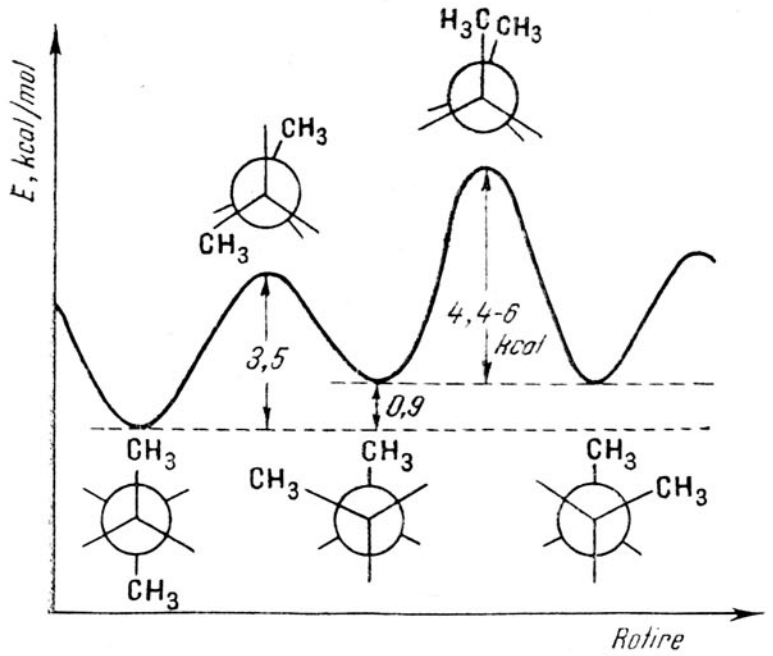


Fig. 45. Variația energiei potențiale în timpul rotirii în jurul legăturii C_2-C_3 din *n*-butan.

cu un atom de hidrogen, îi corespunde o energie potențială de 3,5 kcal/mol iar formei, în care cei doi radicali metil se află „față în față", o energie potențială mai mare, de 4,4—6,1 kcal/mol, datorită repulsiei van der Waals dintre grupele metil.

6.1.3. Răspîndire în natură

Alcanii intră în compoziția țițeiurilor și a gazelor naturale care se găsesc în cantități mari în scoarța terestră și din care se separă prin procedee fizice.

6.1.4. Metode de obținere

Deși alcanii formează mari zăcăminte, care sînt însă epuizabile, s-a pus problema sintetizării lor industriale pornind de la cărbuni, prezenți în cantități mari în unele țări industrializate în care țițeiul și gazele naturale se găsesc în cantități insuficiente.

În laboratoare se folosesc unele metode de sinteză în scopul obținerii de hidrocarburi pure.

1) *Metanul* se poate obține prin combinarea directă a elementelor cu ajutorul arcului electric, folosind pentru aceasta electrozi de cărbune în atmosferă de hidrogen, la circa 1200°C.

$$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$$

Folosirea catalizatorilor de nichel sau fier coboară temperatura de reacție. La 300°C echilibrul este deplasat mult spre dreapta (97% CH_4) iar la 800°C spre stînga (4,4% CH_4). Din reacție pot rezulta și omologi ai metanului, benzine ca în *procedeul* Bergius (450—470°C, 300 at. și catalizatori sulfat feros, molibdat de amoniu).

2) *Benzină sintetică* se poate obține și prin *procedeul* Fischer-Tropsch, care constă în reducerea cu hidrogen a oxidului de carbon la 300°C și presiune normală în prezență de catalizatori de cobalt. Mecanismul probabil de reacție este următorul:

$$CO \xrightarrow{+\,2H_2} H_2O + -CH_2-$$

$$n-CH_2- \longrightarrow -(CH_2)_n- \xrightarrow{+\,H_2} H-(CH_2)_n-H$$

3) *Pornind de la alcooli prin reducere* cu acid iodhidric la temperatura de 200°C sub presiune. Se formează intermediar derivați iodurați,

$$R-OH + HI \longrightarrow R-I + H_2O$$

care sînt reduși,

$$R-I + HI \longrightarrow RH + I_2$$

4) *Prin reacția compușilor organometalici* (ai metalelor ușcare) cu apa

$$CH_3MgI + H_2O \longrightarrow CH_4 + Mg(OH)I$$

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2H_2O \longrightarrow 2\ H_3C-CH_3 + Zn(OH)_2$$

5) *Din reacția halogenurilor de alchil cu sodiu metalic* (*metoda* Würtz)

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-Br + 2Na^{\oplus}\ Br-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{-\,2NaBr} H_3C-H_2C-\underset{\displaystyle H_3C}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$$

3, 4-Dimetilhexan

6) *Carburile de aluminiu și de beriliu* (care conțin ionul C^{4-}) *reacționează foarte ușor cu apa* sau cu acizii diluați trecînd în metan

$$Al_4C_3 + 12\ H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

7) *Prin calcinarea sărurilor acizilor organici* cu hidroxizi alcalini.

$$CH_3-COONa + NaOH \longrightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

8) *Prin electroliza sărurilor metalelor alcaline* ale acizilor carboxilici (*Metoda* Kolbe pag. 263).

6.1.5. Proprietăți fizice

În molecula alcanilor există numai legături covalente care leagă fie atomi de același fel, cînd legăturile sînt nepolare, fie atomi cu electronegativitate foarte puțin diferită (C, H) cînd legăturile sînt foarte puțin polare. Legăturile sînt foarte simetrice. Din aceste motive moleculele nu sînt polare. Forțele de atracție dintre ele (Van der Waals) sînt slabe și în consecință temperaturile de fierbere coborîte.

La temperatura și presiunea obișnuită, metanul, etanul, propanul și butanul sînt gaze; următorii omologi cu pînă la 18 atomi de carbon sînt lichizi, iar cei cu un număr mai mare de atomi de carbon sînt solizi cu aspect ceros.

Temperaturile de fierbere ale izoalcanilor sînt mai coborîte decît ale izomerilor lor cu structură liniară.

În figura 46 se prezintă creșterea temperaturilor de fierbere, temperaturilor de topire și densităților alcanilor normali odată cu creșterea numărului de grupe $-CH_2-$ din moleculă.

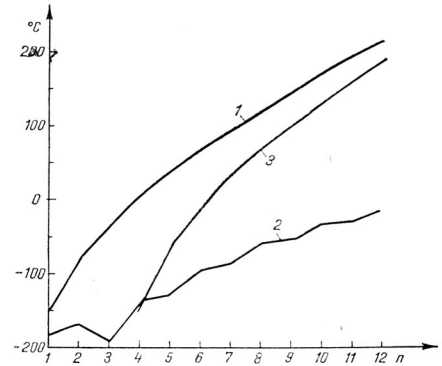


Fig. 46. Variația temperaturilor de fierbere, temperaturilor de topire și a densităților cu mărimea catenei *n*-alcanilor: *1—T.f.*; *2—T.t*; *3—*d_4^{20}.

Temperaturile de fierbere și de topire cresc odată cu creșterea **masei mo**leculei întrucît în același timp cresc și forțele de atracție dintre molecule.

Creșterea temperaturilor de fierbere are loc cu 20—30°C pentru fiecare atom de carbon adăugat în catenă.

Cunoașterea curbelor care descriu proprietățile termenilor dintr-o serie omoloagă permite prezicerea aceloraşi proprietăți ale termenilor din serie, încă necunoscuți. De exemplu (tabela 10), temperatura de fierbere a *n*-penta-

TABELA 10

Constante fizice ale unor alcani și cicloalcani

Denumirea	*T.f.* °C	*T.t.* °C	d_4^{20}
Metan	— 162	— 183	
Etan	— 88,5	— 172	
Propan	— 42	— 187	0,580[a]
Ciclopropan	— 33	— 127	0,689[a]
n-Butan	— 0,5	— 138	0,579[b]
Ciclobutan	13	— 80	0,789[b]
n-Pentan	36,1	— 130	0,626
Ciclopentan	49	— 94	0,746
n-Hexan	68,7	— 95	0,659
Ciclohexan	81	6,5	0,778
n-Heptan	98	— 91	0,684
Ciclopentan	118	— 12	0,810
n-Octan	120	— 57	0,703
Ciclooctan	149	14	0,830
n-Nonan	151	— 54	0,718
Ciclononan	178	11	0,843

[a] La —40°C
[b] Sub presiune

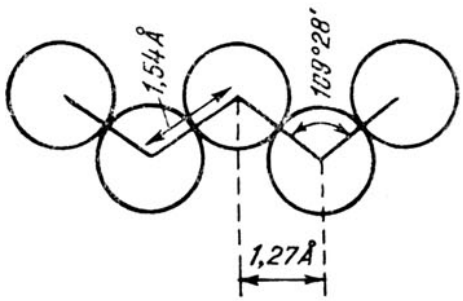


Fig. 47. Aranjarea atomilor de carbon în moleculele *n*-alcanilor.

nului este 36,1°C iar a *n*-hexanului 68,7°C. Diferența de 32,6°C adăugată temperaturii de fierbere a *n*-hexanului dă temperatura de fierbere a *n*-heptanului 68,7 + 32,6 = = 101,3°C.

Creșterea temperaturilor de topire cu creșterea numărului de atomi de carbon din moleculă este mai puțin uniformă decît creșterea temperaturilor de fierbere.

Datorită orientării tetraedrice a valențelor atomului de carbon, atomii de carbon din catena unui alcan normal, așa cum s-a pus în evidență prin metoda difracției razelor *X*, se prezintă sub formă de zigzag (fig. 47).

În stare solidă moleculele sînt așezate paralel (atomii de carbon ai unei molecule găsindu-se în același plan). Forma de zigzag este păstrată și în stare topită deoarece corespunde conformației *anti*, mai stabilă decît alte conformații.

Alcanii sînt insolubili în apă dar termenii inferiori se dizolvă în alcool. Solubilitatea este mare în eter, compuși halogenați și alte clase de hidrocarburi.

Densitatea mai mică decît a apei, crește cu creșterea numărului de atomi de carbon din moleculă (tab. 10).

6.1.6. Caracterizări spectrale

Alcanii neabsorbind în ultraviolet la lungimi de undă mai mari de 200 nm pot fi folosiți ca solvenți la înregistrarea spectrelor în ultraviolet pentru alți compuși.

În infraroșu, alcanii absorb în regiunea 2 850—3 000 cm^{-1} datorită vibrațiilor de valență ale legăturilor C—H. Caracteristice sînt și absorbțiile datorită vibrațiilor de deformație cu modificări ale unghiurilor dintre valențe ale grupei $>CH_2$ și ale grupei $—CH_3$,

$$\delta_{CH_2} = 1\,467\ cm^{-1}, \quad \gamma_{CH_2} = 720\ cm^{-1}, \quad \delta_{IV} = 1\,300\ cm^{-1}, \quad \delta_t = 1\,300\ cm^{-1}.$$

Benzile corespunzătoare vibrațiilor de valență C—C sînt slabe și nu pot fi folosite la identificarea compușilor organici.

Spectrele de rezonanță magnetică nucleară sînt greu de interpretat deoarece deplasările chimice cauzate de diverse grupe de protoni sînt mici. Cu ajutorul *spectrelor RMN* se obțin informații prețioase asupra ramificării în catene.

Spectrometria de masă este utilă pentru analiza amestecurilor de alcani.

6.1.7. Proprietăți chimice

Numele vechi de parafine (parum affinis=fără afinitate) este puțin îndreptățit întrucît alcanii sînt inerți numai față de reactivii ionici (acizi, baze, agenți oxidanți în soluție apoasă) dar suferă reacții de substituție, dehidrogenare, cracare, izomerizare și oxidare.

1) *Reacții de substituție.* Halogenii pot înlocui atomii de hidrogen conducînd la derivații halogenați. Reacția cu clor sau cu brom este declanșată termic (400°C), fotochimic sau catalitic. Metanul, de exemplu, trece la clorurare în următorii compuși: CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 (pag. 160).

Fluorul reacționează cu alcanii foarte energic, încît, fără controlarea reacției rezultă ca produs unic de reacție doar CF_4.

La temperaturi înalte alcanii reacționează cu acidul azotic dînd nitroderivați (pag. 347).

2) *Reacții de dehidrogenare.* Prin dehidrogenare catalitică alcanii inferiori se transformă în alchene, iar cei mijlocii (C_6—C_8) în hidrocarburi aromatice (pag. 114 și pag. 127).

3) *Cracarea și piroliza.* Moleculele alcanilor se descompun termic la temperaturi cu atît mai joase cu cît sînt mai mari. Descompunerea termică pînă la 650°C este numită convențional cracare.

$$H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{650^\circ C} \begin{cases} \rightarrow CH_4 + CH_2{=}CH{-}CH_3 \\ \rightarrow H_3C{-}CH_3 + CH_2{=}CH_2 \end{cases}$$

Descompunerea termică la peste 650°C cînd au loc mai ales reacții de dehidrogenare este numită piroliză.

$$H_3C{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{800^\circ C} CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2$$

La temperaturi mai ridicate, 1200°C, disocierea hidrocarburilor are loc endoterm, cu formarea de corbon (negru de fum) și hidrogen.

$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow nC + (n+1)\,H_2; \quad \Delta H > 0.$$

Pentru a furniza cantitatea de căldură necesară reacției endoterme de disociere, o parte din hidrocarburi sînt arse (reacții exoterme).

4) *Reacții de izomerizare.* Sub acțiunea clorurii sau bromurii de aluminiu la temperaturi de 50—100°C, alcanii și izoalcanii se izomerizează reversibil cu atingerea unui echilibru:

$$H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightleftarrows H_3C{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

5) *Reacții de oxidare.* Alcanii inferiori se pot oxida cu aer sau cu oxigen, obținîndu-se produși cu diferite trepte de oxidare. De exemplu, etanul trece la oxidare într-un amestec de CH_3OH, C_2H_5—OH, CH_3—CHO și CH_3—COOH.

La oxidarea alcanilor superiori are loc ruperea moleculei și formarea de acizi monocarboxilici (pag. 257).

Oxidarea totală a alcanilor, numită ardere care duce la formarea de CO_2 și H_2O și este însoțită de producerea unei cantități importante de căldură, are o deosebită importanță practică.

6.1.8. Reprezentanți

Metanul, CH_4, denumit de Volta (1770) descoperitorul său „gazul bălților", se formează prin acțiunea unor bacterii asupra resturilor animale și vegetale, pe fundul lacurilor. Procesul de fermentare poate fi folosit astăzi, în condiții controlate, pentru denocivizarea apelor reziduale ale marilor orașe și pentru producerea de metan care, captat, poate fi valorificat.

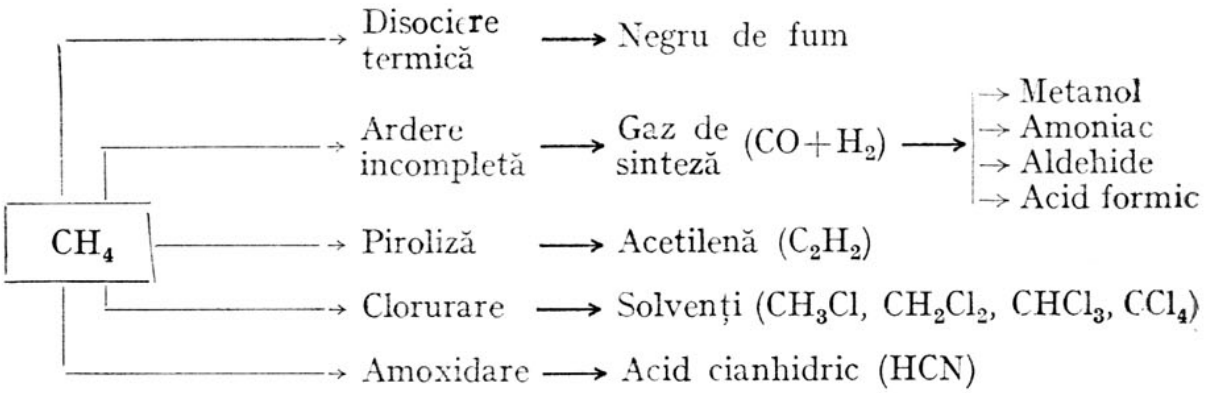
Cercetarea acestui proces biochimic a dus la concluzia că metanul se poate forma și prin reducerea dioxidului de carbon:

$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$$

Unele specii de bacterii folosesc hidrogen molecular iar altele hidrogenul din substanțele ce suferă fermentație (zaharuri, proteine).

Metanul este componentul principal din zăcămintele de gaze naturale și unica hidrocarbură în gazul natural din zăcăminte din Transilvania. Zăcămîntul de la Sărmășel conține de exemplu 99,18%CH_4; 0,60%N_2; 0,15%O_2 și 0,07% CO_2.

Metanul extras în țara noastră în cantități mari este folosit drept combustibil și ca materie primă în industria petrochimică în continuă dezvoltare. Principalele direcții de chimizare a metanului în țara noastră sînt următoarele:



Gazul de sinteză se poate obține prin arderea incompletă a metanului cu oxigen.

$$CH_4 + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO + 2H_2; \quad \Delta H = -8{,}5 \text{ kcal/mol.}$$

Cînd se urmărește obținerea unui gaz de sinteză cu rapoarte variabile de H_2: CO se adaugă CO_2 sau vapori de apă:

$$CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2; \quad \Delta H = +59 \text{ kcal/mol;}$$

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2; \quad \Delta H = +49{,}2 \text{ kcal/mol.}$$

Hidrogenul din gazul de sinteză este folosit la sinteza amoniacului; oxidul de carbon la sinteza acidului formic iar amestecul de oxid de carbon și hidrogen la sinteza metanolului și a aldehidelor (pag. 227).

Etanul și propanul separate din gazele de sondă, sînt folosite la obținerea prin piroliză a etenei și propenei; *butanul,* separat din gazele de sondă, este folosit la obținerea butadienei, iar izopentanul la obținerea prin dehidrogenare a izoprenului.

n-Alcanii lichizi, separați din produse petroliere, au început să fie folosiți în cîteva țări în mediile de cultură a drojdiei sau a unor bacterii cu scopul obținerii de proteine furajere.

Un amestec de alcani lichizi, cu *T.f.* de peste 350°C, este folosit în farmacii sub numele de *ulei de parafină* (de vaselină), el reprezintă o fracție de țiței care după distilare a fost purificată prin rafinare cu acid sulfuric, neutralizare, filtrare pe cărbune animal, răcire pentru separarea hidrocarburilor solide și iar distilare.

n-Alcanii solizi, constituind parafina sînt oxidați la acizi grași (pag. 257).

Un amestec de *n*-alcani, cu *T.t.* 38—56°C, este folosit sub numele de *vaselină* în tehnica farmaceutică ca excipient pentru unguente.

Vaselina se separă din fracții reziduale brute, sau din fracții de uleiuri grele lubrifiante prin cristalizare și purificare prin filtrare pe cărbune activ sau argile; astfel obținută vaselina se prezintă ca o masă onctuoasă, moale, albă sau galbenă, insipidă și inodoră, cu o slabă fluorescență (la lumina zilei).

6.2. HIDROCARBURI MONOCICLICE SATURATE

(Cicloalcani, cicloparafine sau naftene)

În unele hidrocarburi atomii de carbon sînt legați între ei formînd un inel, o catenă închisă; astfel de *hidrocarburi* sînt numite *ciclice.*

După numărul de inele din molecule hidrocarburile ciclice saturate se împart în *monociclice* și *policiclice.*

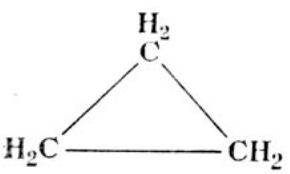
Hidrocarburilor monociclice saturate le corespunde formula generală C_nH_{2n}, celor biciclice C_nH_{2n-2}, celor triciclice C_nH_{2n-4} ș.a.m.d.

Hidrocarburile *policiclice saturate* pot fi *cu inele izolate,* cu *inele condensate,* avînd doi atomi de carboni comuni și cu inele condensate avînd un singur atom de carbon comun (numite *spirani*).

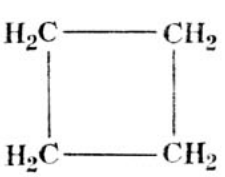
6.2.1. Nomenclatură

Hidrocarburile ciclice saturate sînt denumite și *cicloalcani, ciclani sau cicloparafine,* după structura lor sau *naftene,* după proveniența lor (din țiței uri, neft = țiței, în limba rusă).

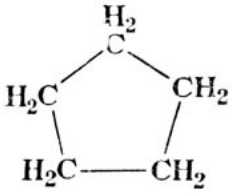
Numele cicloalcanilor se obține prin adăugarea prefixului ciclo la numele alcanilor cu același număr de atomi de carbon.



Ciclopropan

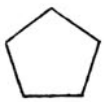


Ciclobutan



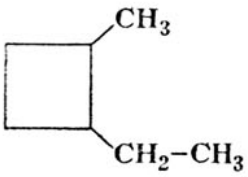
Ciclopentan

Convențional atomii de carbon din ciclu și atomii de hidrogen legați de ei nu se mai reprezintă, redîndu-se numai forma geometrică a ciclului, numărul de atomi din ciclu fiind egal cu numărul de unghiuri al poligonului.

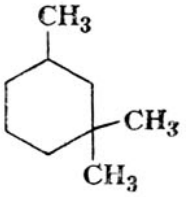


Ciclopentan

Ciclohexan



1-Metil-2-etil ciclobutan



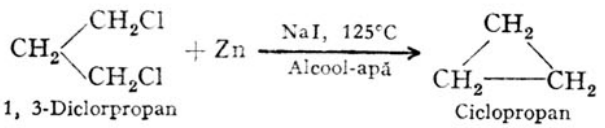
1,3,3-Trimetil ciclohexan

Pozițiile ocupate în moleculă de diferiți substituenți sînt precizate prin cifre.

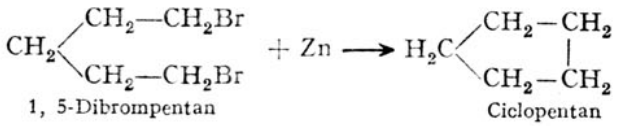
Radicalii proveniți prin ruperea homolitică (reală sau imaginară) a unei legături C—H sînt denumiți asemănător cu cei ai alcanilor ca de exemplu, ciclobutil, ciclopentil, ciclopentiliden etc.

6.2.2. Metode de obținere

1) Prin tratarea derivaților dihalogenați ai alcanilor cu sodiu metalic sau cu zinc. Cu zincul se obțin rezultate mai bune decît cu sodiul.

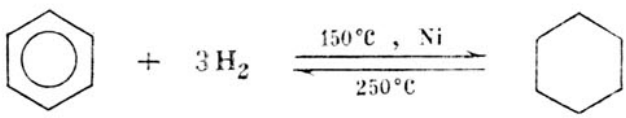


1, 3-Diclorpropan — Ciclopropan



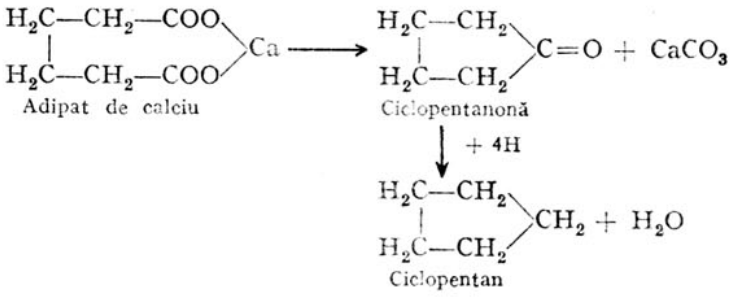
1, 5-Dibrompentan — Ciclopentan

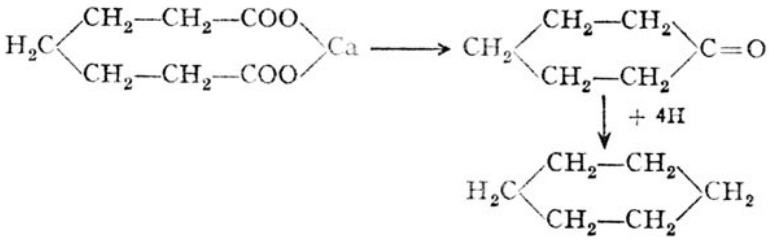
2) Prin hidrogenarea benzenului și a omologilor săi



Reacția de echilibru este catalizată (în ambele sensuri) de același catalizator (Ni depus pe suport de Al_2O_3 sau SiO_2), iar deplasarea echilibrului este mult influențată de temperatură.

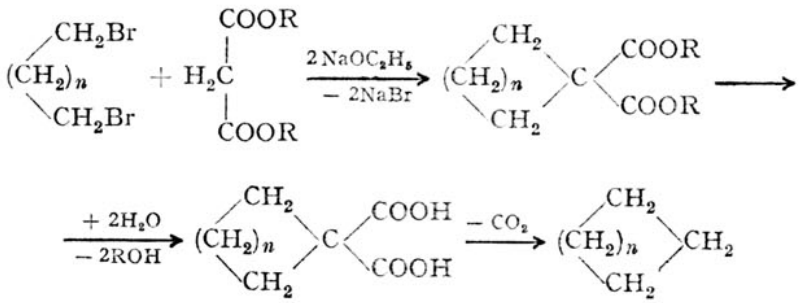
3) Prin distilarea uscată a sărurilor de calciu ale unor acizi bibazici (adipic și pimelic) cînd se formează cetone ciclice care prin reducere cu amalgam de zinc și acid clorhidric, trec în cicloalcani (*metoda* Clemmensen).





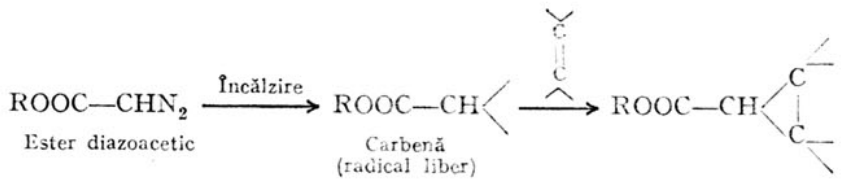
Sărurile acizilor dicarboxilici cu mai puțin de șase atomi de carbon ca acidul glutaric (1,5-dicarboxilic) nu formează cetone ciclice.

4) *Prin condensarea α, ω-dibromalcanilor cu ester malonic* (pag. 270) în prezența etoxidului de sodiu urmată de hidroliza esterilor formați, la acizi, și decarboxilarea acestora (*metoda* P e r k i n).

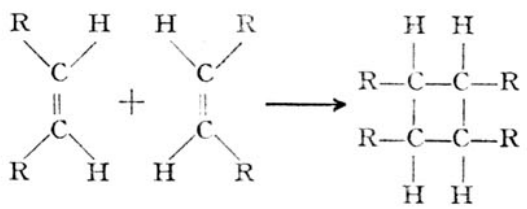


5) *Prin reacții de cicloadiție la compuși nesaturați.*

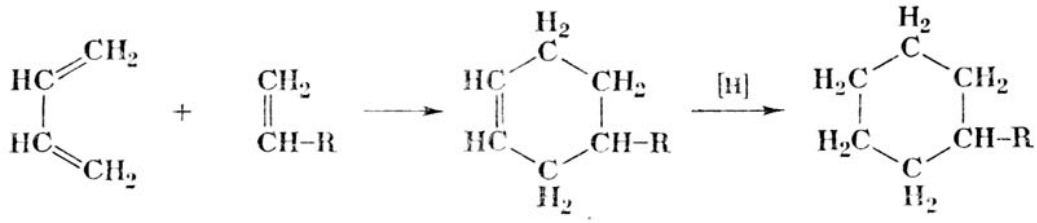
— *Cicloadiția 1,1* a diazoalcanilor la compuși nesaturați conduce la derivați ai ciclopropanului; de exemplu:



— *Cicloadiția 1,2* a alchenelor (ciclodimerizarea).



— *Cicloadiția 1,4* dintre o dienă și o filodienă (sinteză dien, pag. 116)



Din reacțiile de sinteză a cicloalcanilor prin închidere de ciclu, cele mai bune randamente se obțin în cazul ciclurilor de 5 și 6 atomi de carbon; închiderea ciclurilor de 3 și 4 atomi de carbon se face cu randamente slabe. Explicația acestui fapt a fost dată de A. Baeyer (1885).

6.2.3. Teoria tensiunii în cicluri

Baeyer, plecînd de la ipoteza că cicloalcanii au structură plană, și ținînd seama de valoarea unghiului dintre valențele atomului de carbon (109°28′) și de valoarea unghiurilor cuprinse între laturile poligoanelor regulate corespunzătoare ciclurilor cu 3, 4, 5 și 6 atomi de carbon, ajunge la concluzia că *închiderea ciclurilor în cicloalcani are loc cu o deviere a valențelor atomilor de carbon de la orientarea lor normală.*

Devierile valențelor atomilor de carbon, în stare de hibridizare sp^3 vor fi date de relația:

$$\Delta = \frac{109°28' - \alpha}{2},$$

în care: Δ — este unghiul de deviere a valenței, iar α — este unghiul poligonului regulat.

Cu această relație se calculează pentru ciclopropan o deviere a unghiului de valență de 24°44′. Devierea este considerată pozitivă cînd unghiul α este mai mic decît 109°28′; cînd este mai mare decît 109°28′, devierea este negativă.

Dacă ciclohexanul ar avea structura unui hexagon regulat, devierea valențelor atomului de carbon ar fi de —5°16′.

Presupunînd ciclurile plane, devierile calculate sînt următoarele:

n în $(CH_2)_n$:	3	4	5	6	7	15
Devierea Δ	24°44′	9°44′	0°44′	—5°16′	—9°51′	—23°16′

Devierea valențelor de la orientarea lor normală determină apariția unei tensiuni de ciclu, o creștere a conținutului în energie (o instabilitate a ciclului) care depinde de gradul de deviere a valenței.

Teoria lui Baeyer poate explica comportarea cicloalcanilor cu 3, 4 și 5 atomi de carbon în ciclu, dar este în dezacord cu stabilitatea ciclohexanului.

Tensiunea de ciclu, în ciclurile cu 3 și 4 atomi de carbon, este pusă în evidență de valorile căldurilor de ardere ale cicloalcanilor (tabela 11). Căldurile

TABELA 11

Căldurile de ardere ale unor cicloalcani

Cicloalcan	*n*	*Căldura, de ardere* (ΔH), kcal/mol	*Căldura de ardere pentru o grupă* $CH_2 \cdot (\Delta H/n)$, kcal/mol	*Diferența dintre căldura de ardere a unei grupe* CH_2 *și* 157,4*
Ciclopropan	3	499,83	166,6	9,2
Ciclobutan	4	655,86	164,0	6,6
Ciclopentan	5	793,52	158,7	1,3
Ciclohexan	6	944,48	157,4*	0,0
Cicloheptan	7	1108,2	158,3	0,9
Ciclooctan	8	1269,2	158,6	1,2
Ciclononan	9	1429,5	158,8	1,4
Ci[illegible]decan	10	1586,0	158,6	1,2
Ciclopentadecan	15	2362,5	157,5	0,1

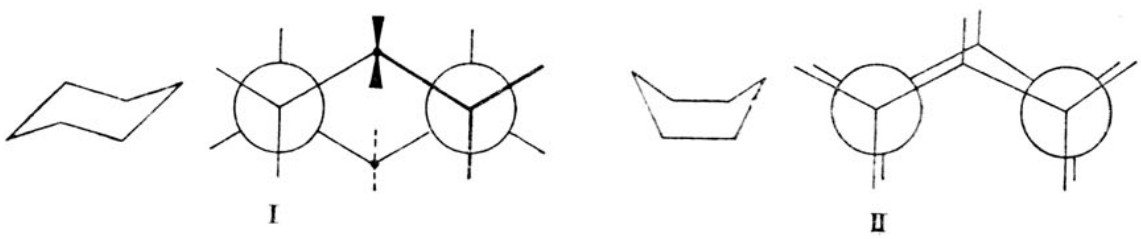
* 157,4 — este căldura de ardere corespunzătoare unei grupe CH_2 din *n*-alcani.

de ardere pentru o grupă CH_2 din cicloalcani se compară cu căldura de ardere de 157,4 kcal/mol a unei grupe CH_2 din alcanii normali. Urmărind datele din tabelă se constată că o grupă CH_2 din ciclopropan sau din ciclobutan este mai bogată în energie decît aceeași grupă din ciclohexan cu 9,2 respectiv 6,6 kcal/mol. Căldura de ardere pentru o grupă CH_2 din ciclohexan are o valoare foarte apropiată de căldura de ardere pentru grupa CH_2 din hidrocarburile aciclice saturate de unde rezultă stabilitatea ciclohexanului absența tensiunii de ciclu.

Lipsa tensiunii de ciclu a dus la concluzia că cei 6 atomi de carbon ai ciclohexanului nu sînt coplanari ci sînt dispuși în spațiu, așa fel, încît unghiul valențelor atomului de carbon să nu sufere devieri apreciabile.

6.2.4. Izomeri de conformație

S a c h s e (1894) a emis ipoteza că ciclohexanul poate exista sub forma a doi izomeri de conformație lipsiți de tensiune, *forma scaun* (I) și *forma baie* (II).



I II

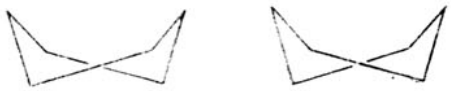
De fapt, sînt posibile două forme scaun și trei forme baie după cum atomii de carbon sînt „sus" sau „jos".

Cu ajutorul difracției de electroni s-a stabilit că, în condiții normale, ciclohexanul adoptă conformația scaun, mai săracă în energie și deci mai stabilă, în care toate grupele —CH_2— au conformații intercalate (*sin*). Spectrul R a -

man corespunde tot conformației scaun. Datele obținute cu ajutorul celor două metode nu exclud însă o contribuție minoră a conformației baie în care legăturile a patru atomi de carbon, luați cîte doi vecini, sînt eclipsate. În forma baie atomii de hidrogen se găsesc aproape unul de altul, repulsiile dintre ei favorizînd forma scaun.

Conformerul scaun este cel mai stabil, întrucît o modificare a unghiului diedru în jurul oricărei legături atrage după sine modificarea unuia sau a mai multor unghiuri C—C—C din moleculă, modificare ce necesită o cantitate apreciabilă de energie, de 11 kcal. De aceea la temperatura camerei forma scaun reprezintă 99% din amestecul de conformeri. Folosind modele ale moleculei ciclohexanului se constată că forma scaun este o conformație rigidă față de forma baie care este o conformație flexibilă, putînd trece cu ușurință într-o infinitate de conformații apropiate.

Se consideră că, în realitate, forma baie nu are o energie minimă și că nu este un conformer ci o stare de tranziție între două forme răsucite care sînt conformeri.



Cele două forme răsucite sînt mai sărace în energie decît forma baie întrucît legăturile moleculei nu sînt eclipsate. Ele au o energie cu 5,6 kcal/mol mai ridicată decît conformația scaun.

O conformație răsucită este separată de cealaltă conformație răsucită (enantiomeră), printr-o barieră de energie de 1,3 kcal care corespunde formei baie.

În figura 48 sînt reprezentate diversele transformări posibile ale moleculei ciclohexanului la energii corespunzătoare.

Valențele C—H pot avea două orientări spațiale diferite:

— perpendicular pe planul general al moleculei, numite axiale (*a*), (reprezentate cu linii pline);

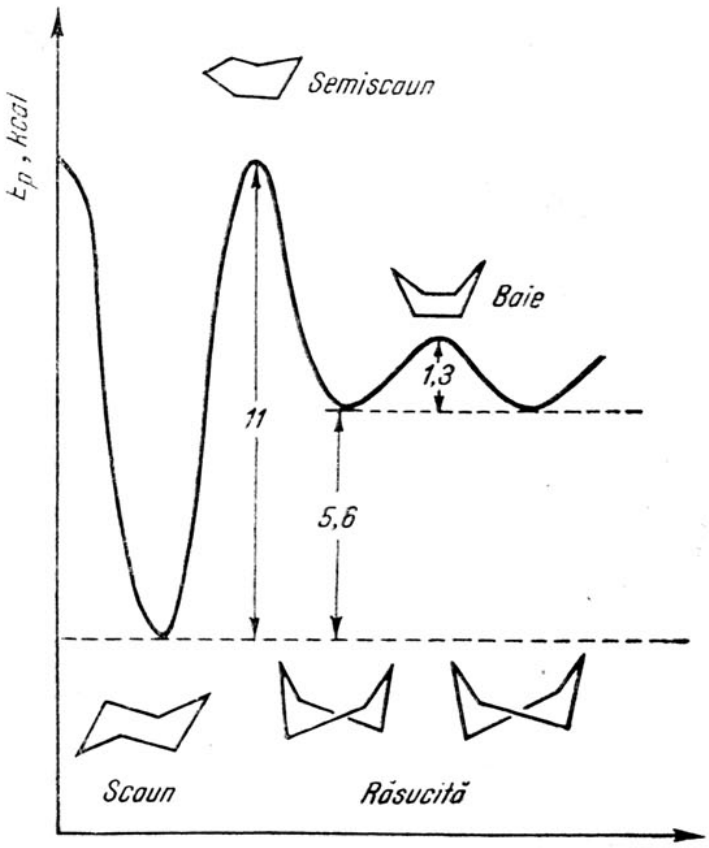
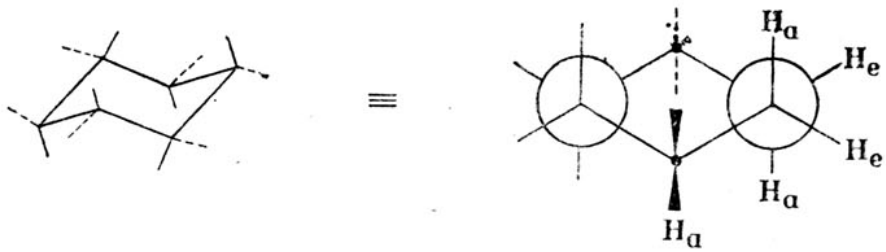


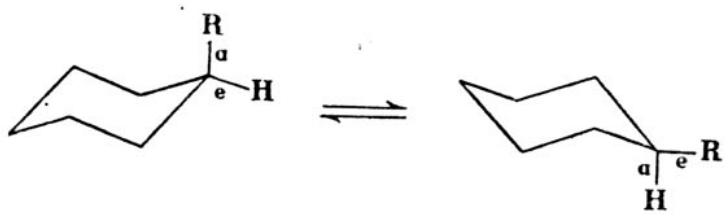
Fig. 48. Dependența energiei potențiale de conformațiile ciclohexanului.

— aproximativ în planul general al moleculei, numite ecuatoriale (*e*), (reprezentate prin linii punctate).



Cele două orientări, axiale și ecuatoriale ale atomilor de hidrogen au fost puse în evidență cu ajutorul spectrelor de *RMN* la temperaturi joase. La temperatura normală se obține un singur semnal ca urmare a transformării rapide a celor doi conformeri scaun unul în celălalt.

Cînd cele două valențe ale fiecărui atom de carbon sînt satisfăcute cu atomi de hidrogen (atomi identici), ciclohexanul în forma scaun prezintă un singur izomer. Cînd însă un atom de hidrogen este substituit cu un radical R, apar posibilități de izomerie, radicalul putînd ocupa o poziție axială sau ecuatorială.



Folosind reprezentarea pentru conformațiile *n*-butanului se constată că fiecare grup de 4 atomi din ciclu se află în conformația *sin*. În R-ciclohexanul ecuatorial, față de interacțiile din ciclohexan apar în plus patru interacții R—H *sin*, neglijabile în timp ce în conformerul axial apar două interacții R-alchil *sin*.

Axial *Ecuatorial*

De aceea dintre cei doi izomeri, care se găsesc în echilibru, cel mai stabil este izomerul cu radicalul în poziția ecuatorială în care radicalul suferă cele mai slabe interacții sterice.

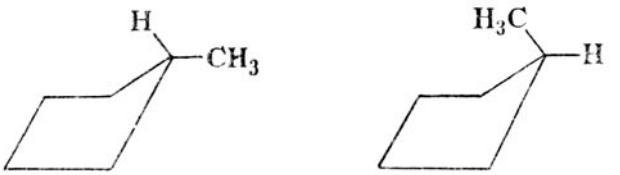
În cazul metilciclohexanului conformerul cu grupa metil în poziție ecuatorială se găsește la temperatura camerei în proporție de 95%, între conformerii aflați în cele două poziții existînd o diferență de energie de 1,8 kcal/mol. În conformația axială grupa $—CH_3$, din metilciclohexan interferează cu atomii de hidrogen din pozițiile 3 și 5.

Posibilitatea de izomerie crește cu creșterea numărului de substituenți din moleculă (pag. 87).

La trecerea dintr-o formă scaun în alta, pozițiile axiale devin ecuatoriale și invers.

Ciclopentanul, deși are o deviere mult mai mică a unghiului dintre valențele atomilor de carbon care formează ciclul, decît ciclohexanul, totuși molecula ciclopentanului are un surplus de energie datorită repulsiilor dintre atomii de hidrogen ai celor cinci grupe metilen.

Aceste repulsii determină ieșirea din plan a unuia din atomii de carbon, una din formele luate de ciclu asemănîndu-se cu un plic deschis.

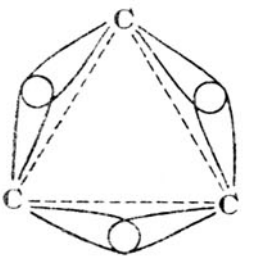


Substituenții de la atomul de carbon din afara planului pot avea poziții diferite.

Ciclobutanul, la care devierea unghiului dintre valențele atomilor de carbon este și mai mare (9° 44′), are o conformație cu o deviere de la planaritate cu un unghi de 25—30°.

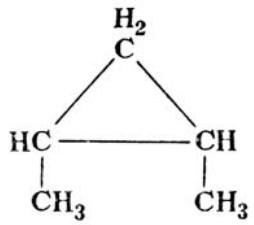
Un substituent, X, ocupă poziția quasiecuatorială (cea mai favorabilă).

Ciclopropanul nu poate avea decît forma plană. Se consideră că unghiul dintre valențele atomilor de carbon care formează ciclul nu au valoarea 60° (ca în teoria lui B a e y e r) ci ceva mai mare legăturile σ se curbează, densitatea maximă de electroni fiind în afara axei care unește nucleele atomilor de carbon.

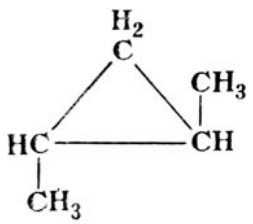


6.2.5. **Izomeria** cis-trans **în seria cicloalcanilor substituiți**

În moleculele ciclice rotirea liberă în jurul legăturii C—C este împiedicată, de aceea la cicloalcanii disubstituiți pot exista *izomeri cis-trans* ca de exemplu la ciclopropan.



Cis - 1,2 - dimetilciclopropan

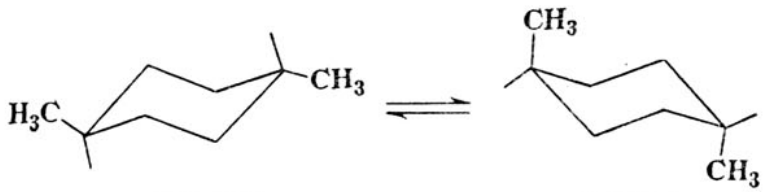


Trans - 1,2 - dimetilciclopropan

Cele două grupe metil pot fi dispuse de aceeași parte a planului ciclului (izomer *cis*) sau de o parte și de alta a aceluiași plan (izomer *trans*).

Izomerii nu se pot transforma unul în celălalt, decît numai printr-o deschidere de ciclu sau printr-o rupere și refacere a legăturilor substituenților.

Pe lîngă izomeria *cis-trans* la derivații disubstituiți ai ciclohexanului se adaugă și izomeria de conformație. De exemplu, izomerul *trans* al 1,4-dimetilciclohexanului este un amestec de două conformații, *biecuatorială*, mai stabilă și *biaxială* între care există o diferență de energie liberă de 3,4 kcal/mol.

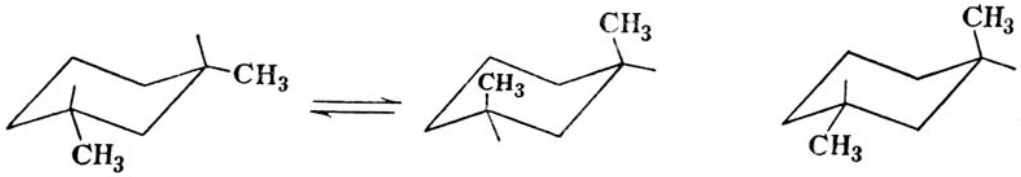


Trans (e,e) *Trans (a,a)*

Izomerul *cis* al 1,4-dimetilciclohexanului are o singură conformație deoarece trecerea dintr-o formă scaun în cealaltă produce conformații identice.

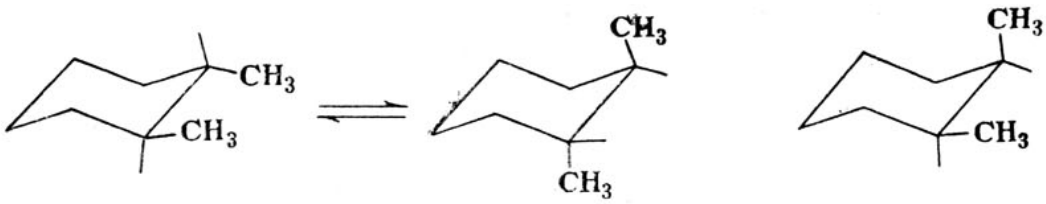
Conformerul *trans e, e* este mai stabil decît conformerul *cis a, e* cu 1,7 kcal/mol.

Dintre conformațiile 1,3-dimetilciclohexanului cea mai stabilă este cea biecuatorială, corespunzînd izomerului *cis*:



Cis (e,e) *Cis (a,a)* *Trans (a,e)*

De asemenea, dintre conformațiile 1,2-dimetilciclohexanului, conformația *trans e, e* este cea mai stabilă.



Trans (e,e) *Trans (a,a)* *Cis (a,e)*

6.2.6. Proprietăți fizice

Temperaturile de topire și de fierbere ale cicloalcanilor sînt cu puțin superioare celor ale alcanilor corespunzători (tabela 10).

Densitățile, de asemenea, sînt mai mari decît ale hidrocarburilor aciclice corespunzătoare.

6.2.7. Caracterizări spectrale

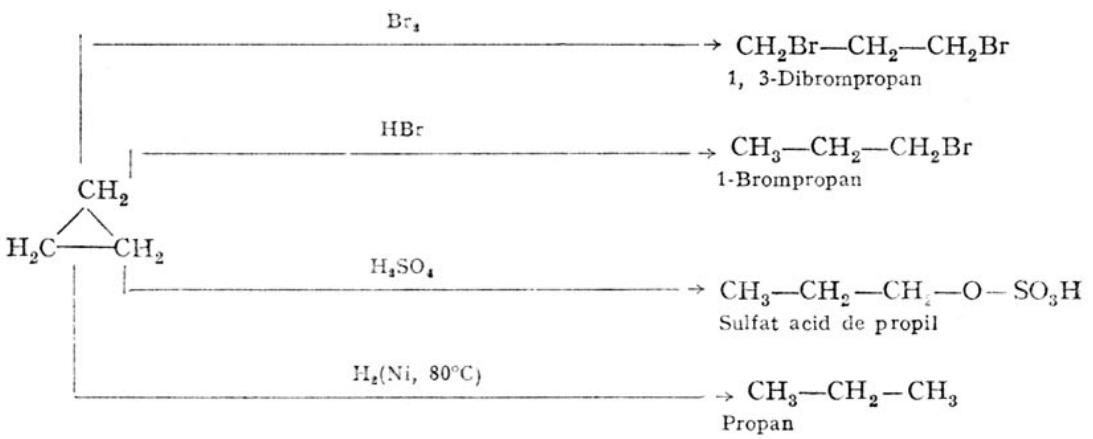
Ca și alcanii, cicloalcanii nu absorb în ultraviolet la lungimi de undă peste 200 nm din care cauză pot fi folosiți ca solvenți pentru alți compuși la înregistrarea spectrelor *UV*.

Spectrele IR sînt asemănătoare cu cele ale alcanilor, cu deosebirea că lipsește din spectru frecvența de absorbție de la 1 380 cm^{-1} corespunzătoare vibrațiilor de deformare (asimetrice) ale grupei metil.

În *spectrele RMN* ale cicloalcanilor simpli apare la temperatura camerei cîte un singur semnal. Dacă există substituenți în ciclu, apar datorită deplasărilor chimice diferite ale protonilor, mai multe semnale.

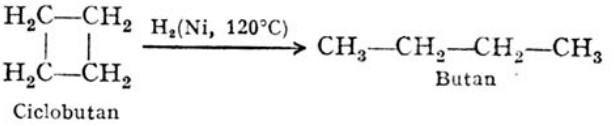
6.2.8. Proprietăți chimice

Reacții de adiție. Tensiunea mare de ciclu, la ciclurile mici cu 3 și 4 atomi de carbon, determină reacții de adiție cu deschiderea ciclului.



Aceste reacții sînt date și de etenă care în plus reacționează la rece cu ozonul și cu permanganatul de potasiu în soluție apoasă.

Ciclobutanul fiind mai stabil nu reacționează la temperatura camerei cu bromul, acidul bromhidric și acidul sulfuric, dar poate fi hidrogenat catalitic la 120°C cu deschiderea ciclului.



Ciclobutan — Butan

Ciclopentanul trece în *n*-pentan prin hidrogenare în prezența nichelului abia la 300°C.

2. *Reacții de izomerizare.* Cicloalcanii cu C_5 și C_6 se pot izomeriza prin îngustare sau lărgire de ciclu (N. D. Zelinski, 1932) în prezența catalizatorilor $AlCl_3$ sau $AlBr_3$. Astfel, ciclohexanul trece în metilciclopentan și invers; la echilibru, indiferent dacă se pleacă de la ciclohexan sau metilciclopentan, raportul între izomeri este același (C. D. Nenițescu și I. Cantuniari, 1933).

75% 25%

6.2.9. Reprezentanți

Ciclopropanul (C_3H_6) este un gaz incolor (tab. 10) cu miros caracteristic, asemănător cu al eterului de petrol, cu gust ușor înțepător. Se păstrează în cilindri metalici, lichefiat, sub presiune. Este folosit ca anestezic fiind cel mai puternic dintre anestezicele gazoase. Inspirat continuu, la o concentrație (în aer) de 3—5% (în volume) este analgezic. Este inflamabil și exploziv între limitele 3,0 și 8,5% în aer, de aceea se cere precauție la utilizarea lui.

Ciclopentanul (C_5H_{10}) se găsește împreună cu derivații săi alchilați și oxigenați în proporții diferite în diferitele tipuri de țiței.

Importanță practică au derivații carboxilici ai ciclopentanului, acizii naftenici, care se găsesc în amestec cu derivații carboxilici ai ciclohexanului în țițeiuri, din care se separă sub formă de naftenați alcalini.

Ciclohexanul (C_6H_{12}) se găsește, de asemenea, în cantități apreciabile în unele țițeiuri, dar poate fi obținut și prin hidrogenarea catalitică a benzenului la 150°C, folosind nichelul drept catalizator.

Omologii benzenului se hidrogenează la derivații corespunzători ai ciclohexanului.

Prin oxidare trece într-un amestec de ciclohexanol și ciclohexanonă, produși utilizați la fabricarea fibrelor sintetice de tip relon.

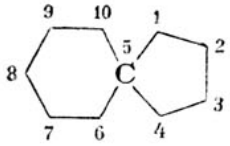
6.3. POLICICLOALCANI

6.3.1. Hidrocarburi spiranice

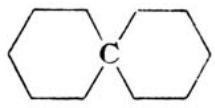
Hidrocarburile policiclice, ale căror inele sînt legate între ele printr-un singur atom de carbon comun, sînt numite *spirani.*

După numărul de atomi spiranici din moleculă sistemul se numește *monospiranic, dispiranic* etc.

Numele hidrocarburilor monospiranice se formează prin adăugarea prefixului *spiro* la numele alcanului cu același număr de atomi de carbon. Numărul atomilor de carbon din fiecare inel legat de carbonul spiranic se indică prin cifre, în ordine crescîndă, plasate între paranteze drepte, între prefixul *spiro* și numele hidrocarburii; de exemplu, spiro [4,5] decan, spiro [5,5] undecan. Aceleași hidrocarburi se pot denumi și enunțînd întîi constituentul cel mai mare urmat de afixul *spiro* și de constituentul cel mic: ciclopentan-spiro-ciclobutan, ciclohexan-spiro-ciclopentan.



Spiro [4,5] decan
Ciclohexan-spiro-ciclopentan

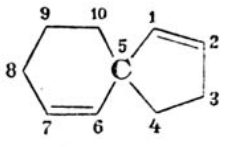


Spiro [5,5] undecan
Spirobiciclohexan

Numerotarea atomilor de carbon se începe de la un atom din ciclu, vecin cu atomul de carbon spiranic, luînd întîi ciclul cel mai mic (dacă ciclurile sînt diferite) apoi atomul spiranic și după aceea cel de-al doilea ciclu.

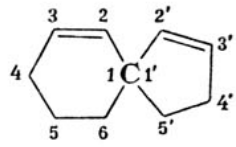
Hidrocarburile spiranice formate din două cicluri identice se pot denumi și prin adăugarea prefixului *spirobi* înaintea numelui hidrocarburii monociclice corespunzătoare.

Cînd molecula conține legături duble sau triple sensul de parcurgere la numerotarea ciclurilor se alege astfel încît legăturile duble sau triple să aibă numerele cele mai mici posibile:



Spiro [4,5]-1,6-decadienă

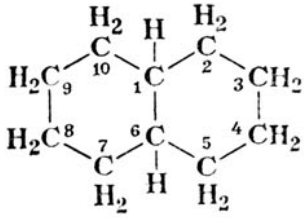
sau



2-Ciclohexenă-spiro-2'-ciclopentenă

6.3.2. Hidrocarburi cu punte

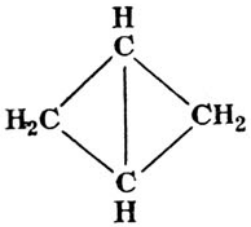
Se cunosc hidrocarburi cum este decalina (decahidronaftalina) care au molecula formată din două cicluri legate între ele prin doi atomi de carbon comuni.



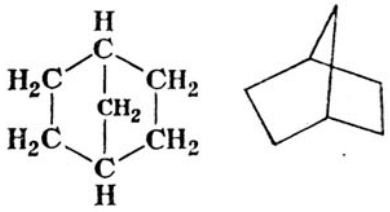
Decalina

Pentru denumirea acestor compuși se adaugă prefixul *biciclo* la denumirea hidrocarburii aciclice care conține un număr de atomi de carbon egal cu cel al ambelor cicluri. Astfel, decalina este denumită *biciclodecan*. Precizarea mărimii celor două cicluri se face indicînd numărul atomilor de carbon din fiecare punte care unește doi atomi de carbon comuni ambelor cicluri. Denumirea completă a decalinei este biciclo-[4, 4, 0]-decan.

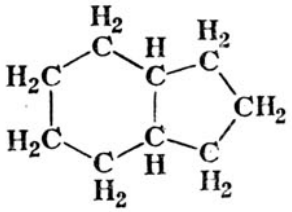
Numerotarea pozițiilor începe cu un atom de carbon comun ambelor cicluri, continuă în puntea cea mai lungă, care unește cei doi atomi de carbon comuni și trece apoi la puntea următoare; bicicloalcanii următori sînt denumiți corespunzător:



Biciclo-[1,1,0]-butan

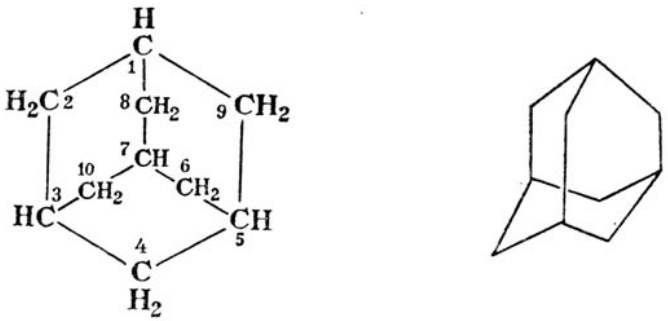


Biciclo-[2,2,1]-heptan (norbornan)



Biciclo-[4,3,0]-nonan (hidrindan)

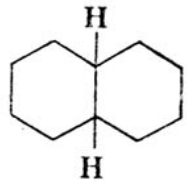
Denumirea tricicloalcanilor este asemănătoare cu deosebirea că se folosește prefixul *triciclo*.



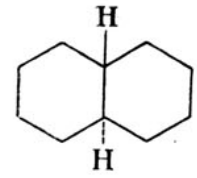
Triciclo-[3,3,1,1,]-decan (Adamantan)

Decalina obținută prin hidrogenarea catalitică a naftalinei se poate separa prin distilare fracționată în doi izomeri cu temperaturi de fierbere diferite, 193°C și 185°C.

În formulele plane ale celor doi izomeri, atomii de hidrogen sînt orientați fie de aceeași parte (izomerul *cis*), fie de o parte și de cealaltă a planurilor ciclurilor (izomerul *trans*).

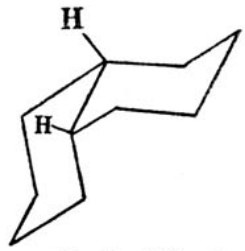


Cis-decalină
(*T.f.* 193°C)

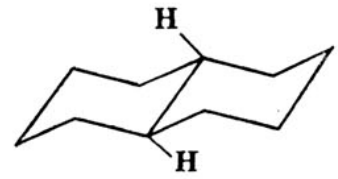


Trans-decalină
(*T.f.* 185°C)

Inelele ciclohexanice au în ambii izomeri configurația scaun.



Cis-decalină



Trans-decalină

6.4. HIDROCARBURI NESATURATE CU O DUBLĂ LEGĂTURĂ (ALCHENE SAU OLEFINE)

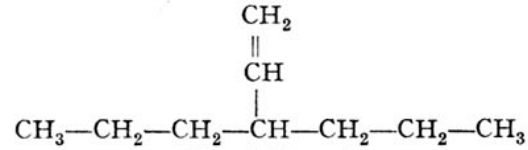
6.4.1. Nomenclatură

Hidrocarburile aciclice cu o singură dublă legătură care au aceeași formulă generală, C_nH_{2n}, cu cicloalcanii, sînt numite *alchene* sau *olefine*. Numele de olefine care ar însemna formatoare de uleiuri, provine de la proprietatea lor de a da prin halogenare compuși saturați cu aspect uleios.

Numele alchenelor se obține prin înlocuirea sufixului *an* cu *enă* în denumirea alcanului corespunzător. Alchenele sînt denumite astfel succesiv *etenă*, *propenă*, *butenă* etc.

Poziția dublei legături în moleculă, în acord cu sistemul *IUPAC*, se precizează prin indicarea atomului de carbon de la dubla legătură numerotat cu cifra cea mai mică. Se alege catena cea mai lungă care conține dubla legătură. De exemplu:

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$
1-Butenă (nu 3-butenă)



3-Propil-1-hexenă

Alchenele cele mai frecvent întîlnite sînt numite „alchilene" denumirea fiecăreia în parte obținîndu-se prin adăugarea sufixului *enă* la numele radicalului cu același număr de atomi de carbon (și structură) ca de exemplu: *etilenă*, *propilenă*, *butilenă* etc.

Denumirea radicalilor derivați de la alchene se obține folosind sufixul *enil*; dar se folosesc și alte denumiri nesistematice ca de exemplu:

$CH_2=CH-$ Vinil (etenil)

$CH_2=CH-CH_2-$ Alil (2-propenil)

$CH_2=C(CH_3)-$ Izopropenil (metil-1-etenil)

6.4.2. Metode de obținere

1. Prin deshidratarea alcoolilor, la încălzire cu acid sulfuric, acid fosforic, sau sulfat acid de potasiu în fază lichidă.

$$H_3C-CH_2-OH + HO-SO_3H \rightleftharpoons H_3C-CH_2-O-SO_3H + H_2O$$

Se formează întîi sulfatul acid de etil care apoi se descompune termic

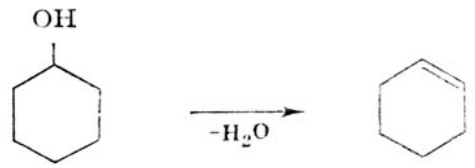
$$H_3C-CH_2-O-SO_3H \xrightarrow{170^\circ C} CH_2=CH_2 + H_2SO_4$$

Deshidratarea alcoolilor este una din cele mai uzuale metode pentru obținerea alchenelor. Ea prezintă însă dezavantajul că, atunci cînd structura alcoolului o permite, rezultă izomeri, în funcție de poziția atomului de hidrogen față de grupa hidroxil ce se elimină sub formă de apă. De exemplu:

$$\underset{\text{n-Butil alcool}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH} \xrightarrow{H^\oplus} \underset{\text{1-Butenă}}{CH_3-CH_2-CH=CH_2} + \underset{\text{2-Butene produs principal}}{CH_3-CH=CH-CH_3}$$

De asemenea, deshidratarea are loc și prin trecerea vaporilor de alcool peste Al_2O_3 (la 400°C) în fază gazoasă. Metoda este limitată la alcoolii inferiori.

Cicloolefinele se obțin tot prin deshidratare din alcoolii corespunzători, de exemplu:



Ciclohexanol *Ciclohexenă*

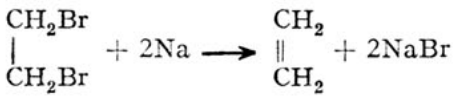
Ușurința de deshidratare scade în ordinea: alcool terțiar > alcool secundar > alcool primar (pag. 182)

2. Prin tratarea compușilor monohalogenați ai alcanilor, la cald, cu hidroxid de sodiu sau potasiu în mediu alcoolic, în acest caz pot rezulta, de asemenea, izomeri în funcție de natura compusului halogenat.

$$\underset{\text{Clorură de n-butil}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2Cl} + NaOH \longrightarrow CH_3-CH_2-CH=CH_2 + NaCl + H_2O$$

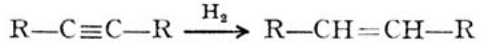
$$\underset{\text{Clorură de sec-butil}}{CH_3-CH_2-CHCl-CH_3} \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{2-Butene 80\%}}{CH_3-CH=CH-CH_3} + \underset{\text{1-Butenă 20\%}}{CH_3-CH_2-CH=CH_2}$$

3. Prin tratarea cu sodiu sau zinc a derivaților dihalogenați la atomi de carbon vecini ai hidrocarburilor aciclice.



4. Prin cracarea și piroliza alcanilor (pag. 77).

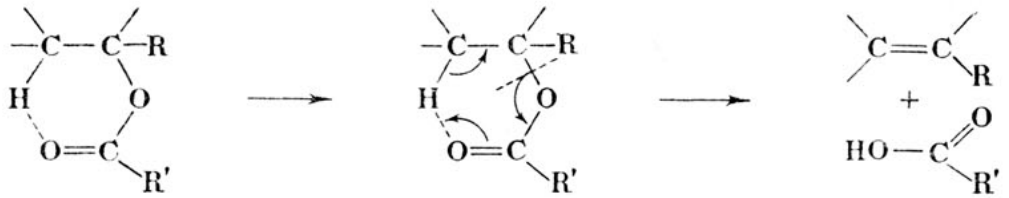
5. Prin hidrogenarea alchinelor folosind catalizatori metale reduse (Ni, Pd) sau litiu ori sodiu în amoniac lichid.



Reacția este stereoselectivă (pag. 110)

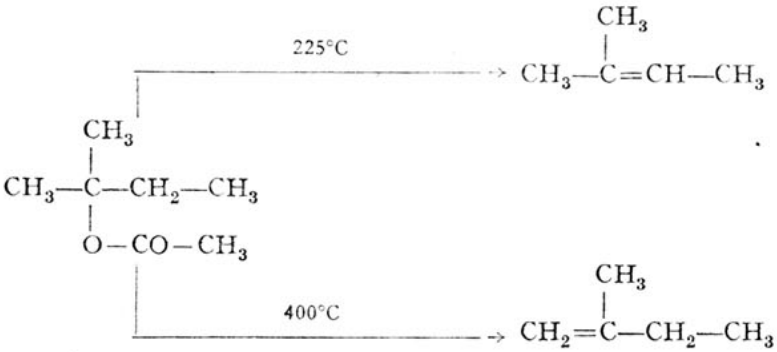
Hidrogenarea acetilenei la etilenă se aplică industrial pentru transformarea cantităților mici de acetilenă rezultate în procesul de piroliză a etanului și propanului, în etenă, proces ce urmărește obținerea de etenă și propenă.

6. Prin descompunerea termică a esterilor. Folosind această metodă sînt evitate reacțiile secundare, mai ales transpozițiile, datorită producerii reacției principale prin transfer electronic circular:



Conform regulii lui H o f m a n n rezultă alchena cea mai puțin substituită.

Temperatura influențează desfășurarea reacției. Din acetatul de terțpentil se pot obține, de exemplu, în funcție de temperatură alchene diferite.



7. Prin descompunerea termică a bazelor cuaternare de amoniu (pag. 358) sau a aminoxizilor (pag. 365).

6.4.3. Proprietăți fizice

Alchenele au proprietăți fizice asemănătoare cu cele ale alcanilor. În tabela 12 sînt trecute, pentru a fi comparate, temperaturile de fierbere, temperaturile de topire și densitățile unor alchene și alcani cu același schelet.

TABELA 12

Constante fizice ale unor n-alcani și alchene

Hidrocarbura	*Formula*	*T.f.*, °C	*T.t.*, °C	d_4^{20}
Etan	$CH_3—CH_3$	— 88,6	— 183[a]	
Etena	$CH_2=CH_2$	— 105	— 169	
Propan	$CH_3—CH_2—CH_3$	— 42,1	— 187[a]	0,501[b]
Propenă	$CH_3—CH=CH_2$	— 47,8	— 185[a]	0,514[b]
n-Butan	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$	— 0,5	— 138	0,579[b]
1-Butenă	$CH_3—CH_2—CH=CH_2$	— 6,3	— 185[a]	0,595[b]
cis-2-Butenă	$CH_3—CH=CH—CH_3$	3,7	— 139	0,621[b]
trans-2-Butenă	$CH_3—CH=CH—CH_3$	0,9	— 106	0,604[b]
Pentan	$CH_3—(CH_2)_3—CH_3$	36,1	— 129	0,626
1-Pentenă	$CH_3—(CH_2)_2—CH=CH_2$	30,0	— 165	0,641
is-2-Pentenă	$CH_3—CH_2—CH=CH—CH_3$	37,9	— 151	0,656
trans-2-Pentenă	$CH_3—CH_2—CH=CH—CH_3$	36,4	— 140	0,648

a — La punctul ternar.
b — La presiunea de saturare.

Alchenele-1 ca și *n*-alcanii formează o serie omoloagă în care se constată o regularitate în variația proprietăților fizice odată cu creșterea catenei.

Alchenele au temperaturi de fierbere cu puțin mai joase decît alcanii și densități cu puțin mai mari.

În condiții normale, primii termeni C_1-C_4 sînt gazoși, următorii C_5-C_{18} sînt lichizi iar restul sînt solizi.

Asemănător cu alcanii, alchenele sînt insolubile în apă dar solubile în majoritatea solvenților organici.

6.4.4. Caracterizări spectrale

Excitarea electronilor π ai dublelor legături C=C la o energie mai înaltă (π^*) se produce de către radiații cu lungimi de undă de 100—180 nm.

Dacă dubla legătură C=C este conjugată cu alte duble legături, ca de exemplu, C=C—C=C sau C=C—C=O, maximele de absorbție se deplasează la valori ale lungimilor de undă de peste 200 nm.

Spectrele infraroșii arată că legătura C—H este mai puternică cînd atomul de carbon are o hidridizare sp^2 decît atunci cînd are hibridizare sp^3,

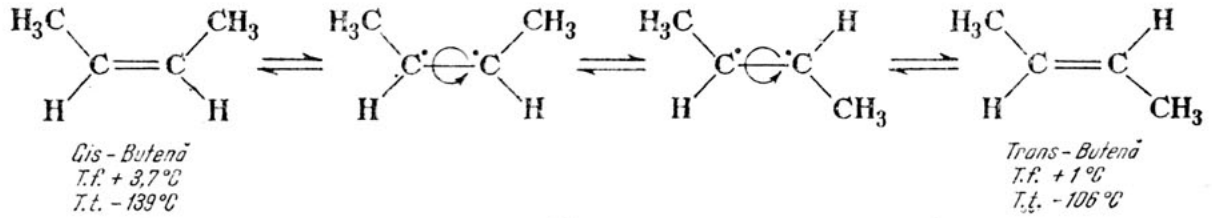
la o legătură mai puternică corespunzînd o frecvență de vibrație mai mare, ν_{C-H} din alchene ($\rangle C{=}C\langle_{H}$) se găsesc la 3 100—3 000 cm^{-1} față de ν_{C-H} din alcani, care apar la 3 000 — 2 800 cm^{-1}. De asemenea, legătura dublă C=C este mult mai puternică decît legătura simplă C—C și de aceea vibrația de alungire a legăturii duble duce la absorbții ale olefinelor la 1 650 cm^{-1}, domeniu în care alcanii nu absorb. Aceasta permite identificarea ușoară a unei olefine. Poziția și intensitatea acestei benzi de absorbție depinde de gradul de ramificare la dubla legătură, de existența unei duble legături conjugate etc.

Spectrele RMN ale alchenelor dau indicații de structură și permit identificarea atomilor de hidrogen vinilici (care dau semnale între 4,6 și 5,3 ppm față de standardul TMS).

6.4.5. Izomeria cis-trans în seria alchenelor

Izomeria geometrică sau *izomeria cis-trans* în seria alchenelor se produce din cauză că rotirea liberă în jurul dublei legături ($\sigma\pi$) nu este posibilă. Așa, de exemplu, butena-2 există într-o formă *cis*, cu ambii radicali metil de aceeași parte a planului dublei legături, și într-o formă *trans*, în care radicalii metil sînt situați de o parte și de alta a planului dublei legături.

Cei doi izomeri sînt stabili, au proprietăți fizice caracteristice (*T.t.* spectre *IR.* etc. diferite) și pot fi transformați unul în celălalt numai la temperaturi ridicate sau sub acțiunea radiațiilor cu o anumită lungime de undă.



Radicalii metil din *trans*-2-butenă sînt mai îndepărtați unul de altul decît în *cis*-2-butenă. Modelele moleculare, construite la scară, indică un anumit grad de interferență (suprapunere) a celor doi radicali metil din *cis*-2-butenă. Cu cît într-o *cis*-alchenă cei doi radicali substituiți sînt mai voluminoși cu atît mai mare este și puterea de repulsie dintre ei (împiedecarea sterică). Așa se explică stabilitatea mai mare a izomerilor *trans* în comparație cu aceea a izomerilor *cis*.

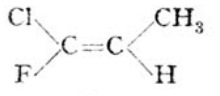
Stabilirea structurii, *cis* sau *trans*, a unui izomer geometric poate fi realizată prin studiul unor proprietăți fizice (*T.f.*, *T.t.*), dipolmoment, spectre IR și RMN ca și prin studiul proprietăților chimice.

Diferențele între temperaturile de fierbere și de topire fiind mici nu pot fi folosite la separarea izomerilor prin distilare sau cristalizare fracționată, dar se pot aplica metodele cromatografice.

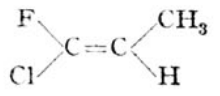
Folosirea simbolurilor *cis-trans* devine dificilă pentru moleculele cu *liganzi* diferiți la cei doi atomi de carbon dublu legați. De aceea IUPAC a

recomandat raportarea izomerilor la poziția relativă a ligandului după regula standard de succesiune care prevede în primul rînd prioritate după numărul de ordine al elementului legat de atomul de carbon interesat în dubla legătură (cel cu număr de ordine superior precedînd pe cel cu număr de ordine inferior). Totodată a fost adoptată notația *Z* pentru poziția apropiată a celor doi liganzi sau grupe prioritare și *E* pentru poziția depărtată a celor două grupe prioritare (respectiv de la cuvintele germane zusammen=împreună și entgegen=opus).

De exemplu pentru 1,1-fluorclorpropenă notația *cis-trans* este ambiguă în timp ce notația *Z-E* este fără echivoc.



Z

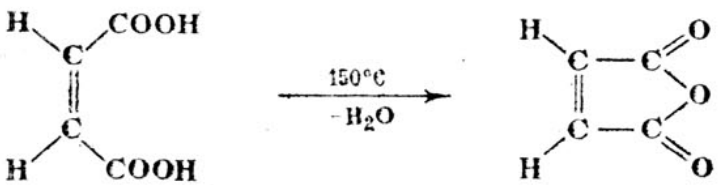


E

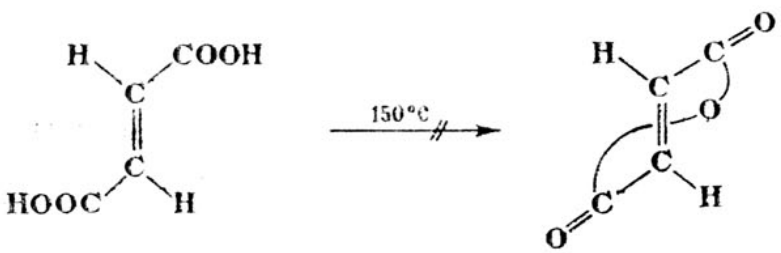
Alchenele de forma R'CH=CHR'' au în spectrul IR al izomerilor *trans* o bandă de absorbție intensă în regiunea 965 cm^{-1}, în timp ce izomerii *cis* absorb la 690 cm^{-1}.

Spectrele *RMN* ale acelorași alchene sînt, de asemenea, diferite datorită faptului că protonii *trans*-vinilici interacționează între ei mai puternic, au o constantă J_{HH} mai mare în comparație cu protonii *cis*-vinilici.

Închiderea ciclurilor cu 5 sau 6 atomi de carbon permite stabilirea configurației izomerilor întrucît ciclurile pot fi închise numai plecînd de la izomerii-*cis*. Astfel, dintre cei doi acizi stereoizomeri, maleic și fumaric, numai acidul maleic se poate deshidrata cu formare de anhidridă maleică.



Acid maleic *Anhidridă maleică*



Acid fumaric *Anhidridă fumarică (necunoscută)*

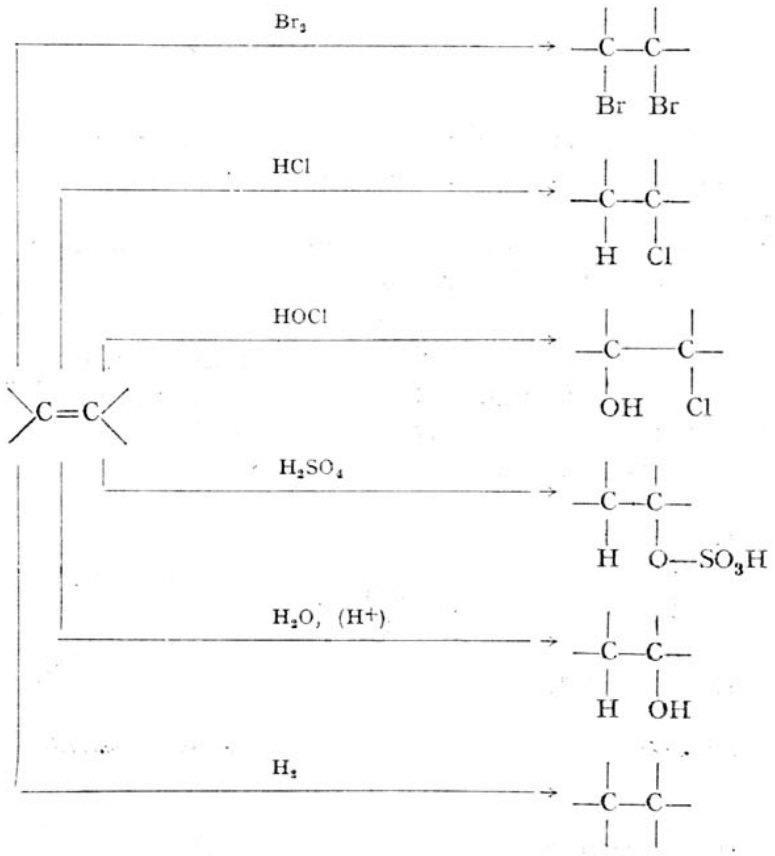
6.4.6. Proprietăți chimice

1. Reacțiile de adiție la dubla legătură sînt cele mai caracteristice pentru alchene. Ele constau în desfacerea unei jumătăți din dubla legătură și atașarea a două grupe noi cu formarea unui compus saturat.

Ruperea jumătății de dublă legătură necesită o energie de 63 kcal în timp ce ruperea unei legături simple necesită 83 kcal. Rezultă că, adiția la dubla legătură este cu 20 kcal mai exotermică decît aceea de rupere corespunzătoare unei legături simple C—C.

Reactanții cum sînt halogenii (Cl_2, Br_2, I_2), hidracizii (HCl, HBr, HI), acizii hipocloros și hipobromos, acidul sulfuric, apa și hidrogenul se adiționează la dubla legătură olefinică cu formarea de compuși saturați.

Cu excepția hidrogenului, reactanții menționați se adiționează după un mecanism heterolitic electrofil.



O legătură covalentă σ se poate scinda în două moduri:

homolitic, $X \mid\!\div\!\mid Y \longrightarrow X^{\cdot} + Y^{\cdot}$

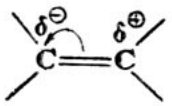
cînd scindarea se face simetric, un electron aparținînd unui fragment iar celălalt celui de al doilea fragment; se produc astfel atomi sau radicali

heterolitic, (ionic) $X \mid : Y \longrightarrow X^{\oplus} + Y^{\ominus}$

cînd scindarea se face asimetric; perechea de electroni aparținînd unui fragment, ion negativ sau *anion,* iar celălalt fragment va avea un deficit

de electroni, ion pozitiv sau *cation*. Scindările asimetrice se produc în general în mediu polar, sub influența acizilor sau bazelor.

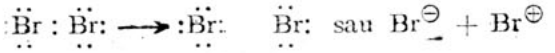
O legătură dublă $\rangle C{=}C \langle$ se poate polariza sub influența mediului de reacție



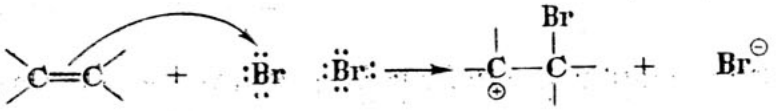
Prezența unor funcțiuni sau radicali la atomii de carbon ai dublei legături poate determina deplasarea dubletului de electroni spre unul sau celălalt atom de carbon

Adiția reactanților trecuți în schemă are loc în două etape; de exemplu:

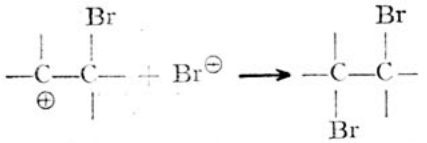
— *atacul electrofil* (acceptor de electroni) al dublei legături (polarizate) de către ionul pozitiv (format în medii polare),



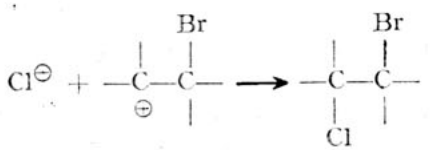
atac electrofil:

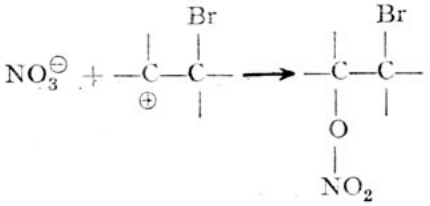


— *stabilizarea carbocationului format,* prin atac electrofil asupra unor particole nucleofile (donatoare de electroni) din mediul de reacție.

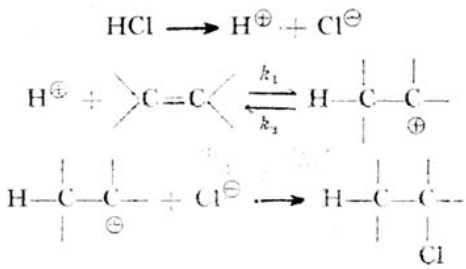


Mecanismul ionic al acestor reacții a fost dovedit prin participarea la reacție a anionilor unor săruri: ($Na^{\oplus} + Cl^{\ominus}$, $Na^{\oplus} + NO^{\ominus}$) prezente în mediul de reacție:



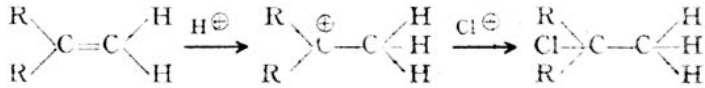


Similar se poate prezenta mecanismul de reacție pentru acizi halogenați, hipohalogenoși, sulfuric sau pentru apă, de exemplu:



Prima etapă de reacție este determinantă de viteză întrucît este mai lentă.

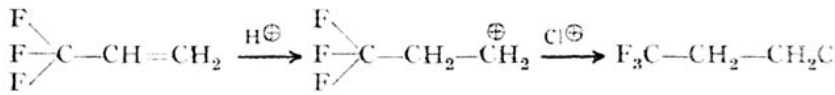
Adiția la alchenele nesimetrice se face după regula lui M a r k o v n i k o v: *Halogenul se fixează la atomul cel mai sărac în hidrogen.*



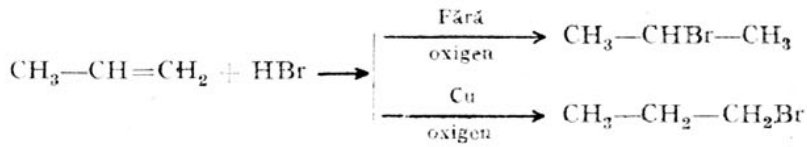
Adiția în acest mod se explică prin existența la atomul cel mai sărac în hidrogen a unei sarcini parțiale, pozitive, datorită efectului respingător de electroni al radicalilor alchil R.

Adiția acidului sulfuric și a acizilor hipohalogenoși are loc tot după regula lui M a r k o v n i c o v.

Cînd atomul mai sărac în hidrogen este legat de un radical atrăgător de electroni, adiția are loc contrar regulei lui M a r k o v n i c o v, ca de exemplu:

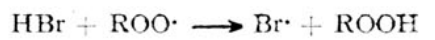


Dacă adiția acidului bromhidric la α-olefine, se realizează în absența aerului, ea are loc conform regulii lui M a r k o v n i c o v iar dacă se realizează în prezența oxigenului (din aer) și a luminii ultraviolete sau a peroxizilor, are loc invers regulii lui M a r k o v n i c o v, de exemplu:



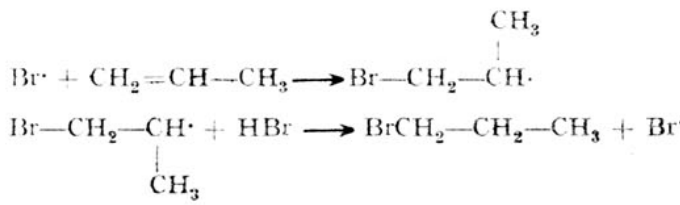
În condițiile adiției contrar regulii lui M a r k o v n i c o v punîndu-se în evidență, cu ajutorul spectrometriei de *RES*, prezența de radicali liberi, s-a tras concluzia că adiția este homolitică. Se consideră că reacția este inițiată de atomi de brom care rezultă la oxidarea acidului bromhidric cu oxigen sub acțiunea luminii sau cu radicali peroxidici.

Inițiere:



Atomul de brom, similar cu un reactant electrofil atacă atomul de carbon cu densitate maximă de electroni rezultînd un radical liber.

Propagare:



Aceasta explică orientarea adiției acidului bromhidric, contrar regulii lui Markovnicov și orientarea normală a adiției acizilor clorhidric și fluorhidric, care nu se oxidează, ca și a acidului iodhidric, care oxidîndu-se foarte ușor, formează atomi de iod ce sînt prea săraci în energie pentru a reacționa cu alchenele.

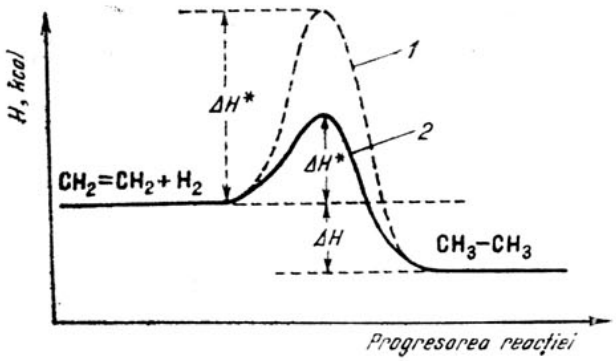


Fig. 49. Variația energiei potențiale într-o reacție:
1 — necatalizată; *2* — aceeași reacție catalizată.

Adiția hidrogenului la etenă, deși este o reacție exotermă, are loc în absența catalizatorilor cu o viteză neglijabilă și la temperaturi ridicate necesitînd o energie ridicată de activare ΔH^* (fig. 49). Utilizarea catalizatorilor, metale fin divizate ca nichelul, platina sau paladiul, reduce mult energia de activare (fig. 49) reacția decurgînd cu viteză mare la temperatura camerei.

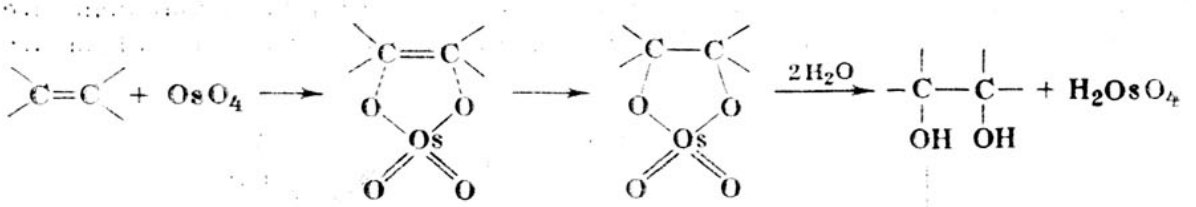
$$H_2C{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow H_3C{-}CH_3; \quad \Delta H = -32{,}8 \text{ kcal/mol.}$$

Etena este reținută reversibil de catalizatorul metalic, de exemplu nichelul, prin electronii π ai dublei legături, cînd are loc o slăbire a dublei legături, molecula devenind mai reactivă. De asemenea hidrogenul este reținut exoterm pe suprafața catalizatorului de nichel, legătura H—H este slăbită și de aceea mai ușor de scindat. Se consideră că hidrogenarea etenei are loc prin adiția simultană a doi atomi de hidrogen la doi atomi de carbon (din complexul etenă-nichel).

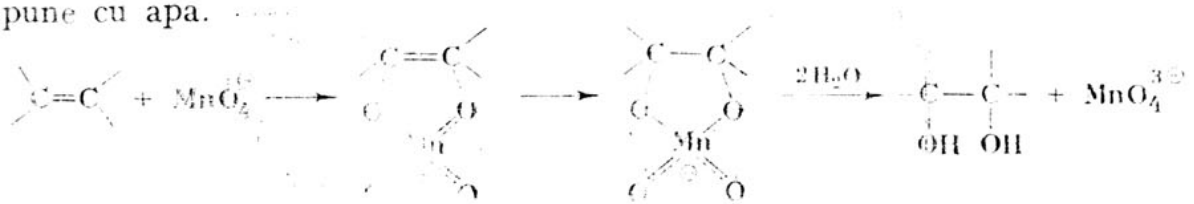
Hidrogenarea este mai puțin exotermă în cazul compușilor care au duble legături cu un grad de substituție ridicat.

Hidrogenarea izomerilor *trans*, mai stabili, este mai puțin exotermă decît a izomerilor *cis* corespunzători.

Hidroxilarea. În condiții blînde alchenele pot fi oxidate la 1,2-dioli, care pot fi considerați produși de adiție a perhidrolului (HO—OH) la dubla legătură. Astfel, tetraoxidul de osmiu transformă hidrocarbura olefinică într-un ester. Osmiatul este apoi hidrolizat la diolul corespunzător.



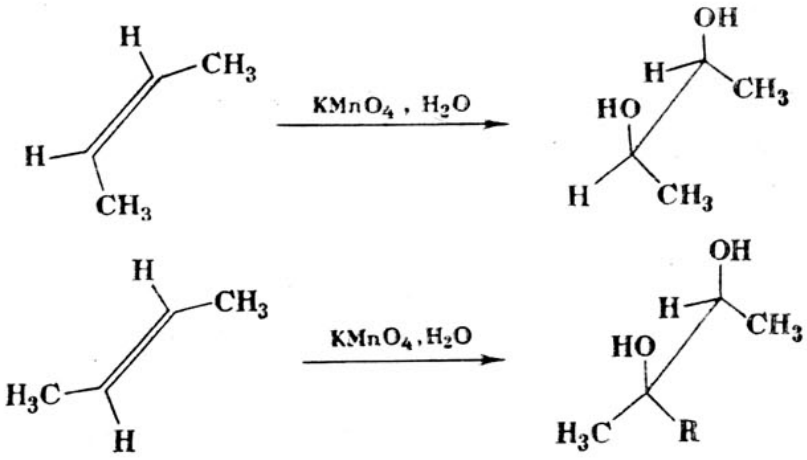
Permanganatul de potasiu formează un ester ciclic instabil care se descompune cu apa.



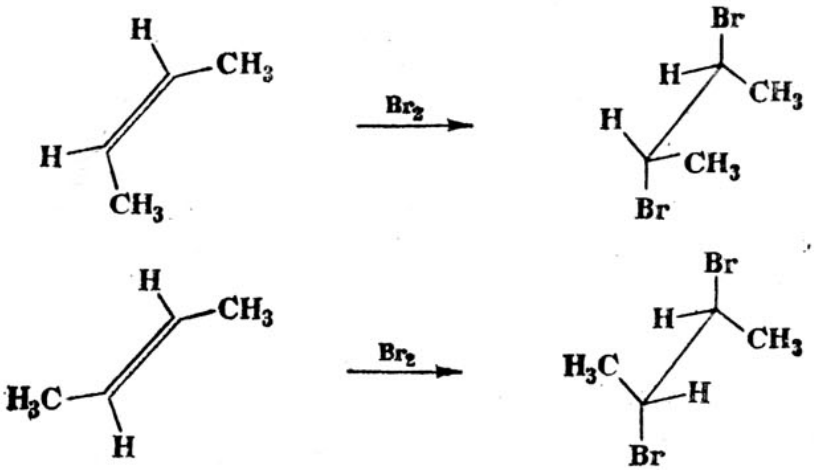
Adiția la alchene poate fi stereoselectivă, conducînd la izomeri geometrici ce depind de structura izomerilor inițiali și de natura reactantului ce

se adiționează. Astfel, hidroxilarea cu peroxiacizi sau adiția halogenilor este o *trans-adiție* în timp ce hidroxilarea cu permanganat este o *cis-adiție*. Termenii de *cis* și *trans* înseamnă aici adiția de aceeași parte a dublei legături sau respectiv de o parte și de alta.

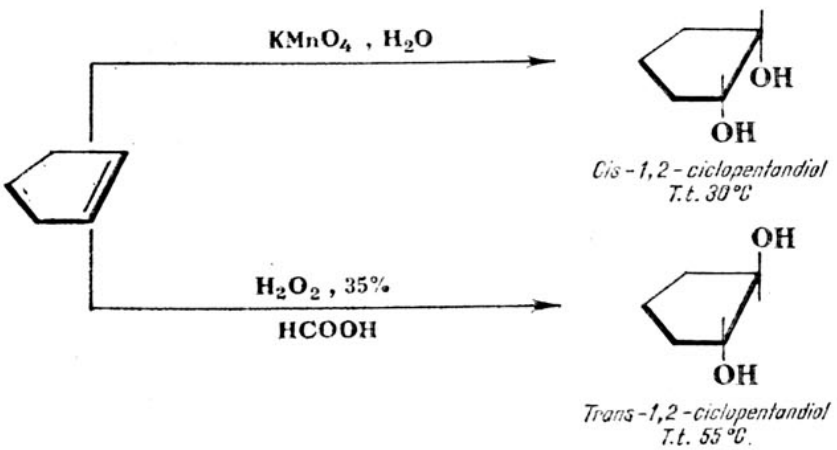
De exemplu, hidroxilarea cu permanganat de potasiu a *cis*-2-butenei și *trans*-2-butenei are loc în *cis*:



Adiția bromului la *cis*-2-butenă și la *trans*-2-butenă are loc în trans:



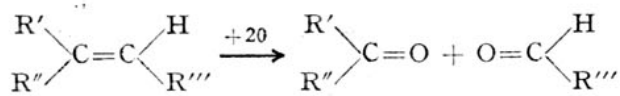
De asemenea, folosind permanganatul de potasiu adiția la cicloalchene are loc în *cis* în timp ce, dacă se folosește perhidrolul în acid formic, adiția are loc în *trans*:



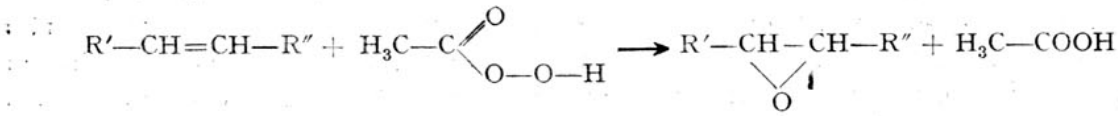
Cis-1,2-ciclopentandiol
T.t. 30°C

Trans-1,2-ciclopentandiol
T.t. 55°C.

2). *Oxidarea.* În condiții energice, în mediu acid, alchenele sînt oxidate la dubla legătură de către acidul cromic cu ruperea catenei și formarea de aldehide sau cetone în funcție de structura alchenei, reacție ce permite stabilirea poziției dublei legături olefinice.

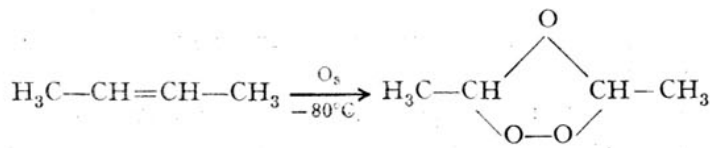


Peracizii organici (peracetic sau perbenzoic) oxidează alchenele la epoxizi.



Epoxid

Majoritatea alchenelor reacționează cu ozonul, chiar la temperaturi scăzute cu formare de ozonide.



Ozonidele sînt instabile (explozive); prin tratare cu apă, la cald, se transformă în aldehide sau cetone în funcție de structura alchenei (pag. 274).

3) *Polimerizarea.* Procesul în care mai multe molecule (mici) ale unui compus numit *mer* sau *monomer* se unesc între ele formînd un *polimer* (produs macromolecular) cu aceeași compoziție elementară este numit polimerizare.

$$nA \longrightarrow (A)_n$$

În macromolecule se repetă o anumită unitate structurală de un număr mare de ori, numit *grad de polimerizare*, notat de obicei cu n.

Cunoscînd masa moleculară M a macromoleculei și masa moleculară m a unității structurale (a monomerului) se poate afla gradul de polimerizare n.

$$M = nm; \quad n = \frac{M}{m}$$

În macromoleculele de polietenă și polipropenă, unitățile structurale sînt:

$$-CH_2-CH_2- \text{ și respectiv } -\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-.$$

Energia de legătură a legăturii duble fiind 145,5 kcal/mol, iar a legăturii simple 84,2 kcal/mol, la transformarea legăturilor duble în legături simple se degajă energie. De exemplu,

$$n CH_3-CH=CH_2 \longrightarrow \left[\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ -CH-CH_2- \end{array}\right]_n ; \quad \Delta H = -n \cdot 20 \text{ kcal.}$$

Polimerizarea olefinelor, deosebit de importantă pentru practica industrială, poate fi o reacție *cationică, anionică* sau *radicalică.*

Polimerizarea cationică, inițiată de acizi este similară cu adiția acizilor halogenați la alchene și decurge în următoarele stadii:

Inițiere: $H_2C{=}CH_2 \overset{H^{\oplus}}{\rightleftharpoons} H_3C{-}\overset{\oplus}{C}H_2$

Propagare: $H_3C{-}\overset{\oplus}{C}H_2 + H_2C{=}CH_2 \longrightarrow H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{\oplus}{C}H_2$ ... etc.

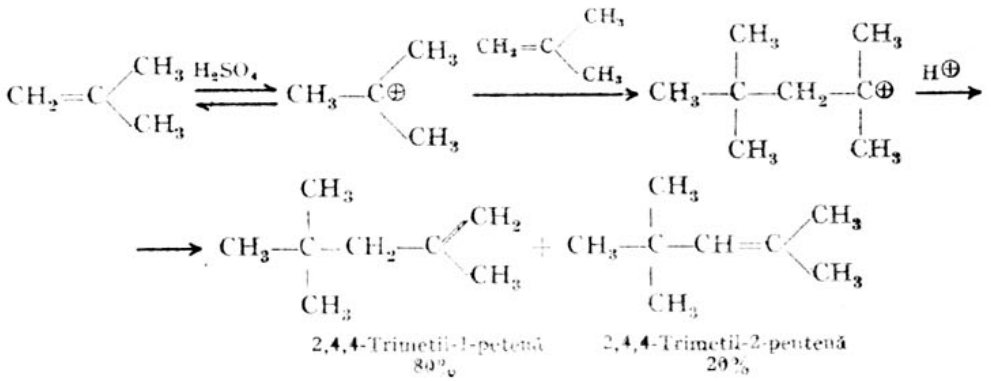
Întrerupere: $H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{\oplus}{C}H_2 \xrightarrow{-H^{\oplus}} H_3C{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

În primul stadiu, protonii proveniți de la acidul adăugat ca inițiator, se adiționează la alchenă pentru a forma un *carbocation (ion de carboniu)*. În stadiul al doilea, în absența unui reactant nucleofil mai puternic o altă moleculă de alchenă donează o pereche de electroni și formează o catenă mai lungă. Procesul poate continua rezultînd un cation cu masă moleculară mare. În ultimul stadiu, întreruperea lanțului se poate produce, de exemplu, prin cedarea unui proton.

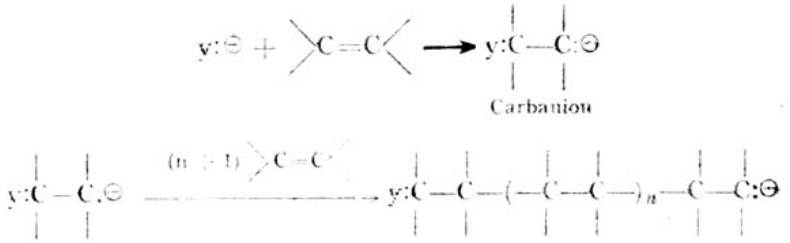
Etena nu poate polimeriza după acest mecanism întrucît nu are grupe respingătoare de electroni care să permită formarea carbocationului intermediar.

Izobutena avînd doi radicali metil respingători de electroni polimerizează ușor după acest mecanism.

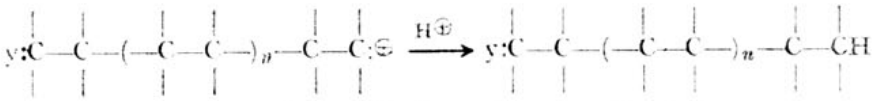
Catalizatorii folosiți pentru polimerizarea cationică a izobutenei sînt H_2SO_4, HF și complexul $BF_3.H_2O$. În mediu anhidru se obțin produși macromoleculari. Cu acid sulfuric diluat (60%) se obțin numai diizobutene.



Polimerizarea anionică are loc sub acțiunea unui reactant nucleofil $y^{\ominus}$: cum este $NH^{\ominus}_2$ din amidura de sodiu.



Lanțul se poate întrerupe printr-o reacție de transfer prin captarea unui proton din mediul de reacție:



Polimerizarea stereospecifică. Polimerizarea ionică se poate realiza și folosind inițiatori complecși (promotori) obținuți dintr-un compus o ganome-

talic ca trietilaluminiul $(C_2H_5)_3Al$ și halogenura unui metal de tranziție din grupele IV—VII ca $TiCl_4$ (K. Ziegler și G. Natta).

Trietilaluminiul se poate obține prin adiția hidrurii de aluminiu la etenă. Reacția are loc progresiv:

$$AlH_3 \xrightarrow{C_2H_4} Al(C_2H_5)H_2 \xrightarrow{C_2H_4} Al(C_2H_5)_2H \xrightarrow{C_2H_4} Al(C_2H_5)_3$$

Datorită asemănării între caracterul legăturii Al—H și Al—C, adiția la dubla legătură olefinică poate continua prin ruperea legăturii Al—C. Notînd 1/3 Al cu *al* reacția de creștere a lanțului se poate reprezenta astfel:

$$C_2H_5—al + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5—CH_2—CH_2—al \xrightarrow{(n-1)\,C_2H_4} C_2H_5—(CH_2—CH_2)_n—al$$

Întreruperea lanțului se produce printr-o reacție de „înlocuire" în care molecula în creștere este dezactivată de etenă cu refacerea inițiatorului.

$$C_2H_5—(CH_2—CH_2)_n—al + C_2H_4 \longrightarrow H—(CH_2—CH_2)_n—CH=CH_2 + C_2H_5—al$$

Folosirea promotorilor organometalici permit obținerea de polietenă cu structură cristalină avînd catene liniare, de asemenea, controlul stereochimic al polimerizării ionice a 1-alchenelor.

1-Alchenele se transformă prin polimerizare în polimeri ale căror catene pot avea trei configurații diferite: *izotactică*, în care grupele, substituite inițial la etenă, se găsesc de aceeași parte a catenei hidrocarbonate (în zigzag), *sindiotactică* în care grupele alternează regulat de o parte și de alta a catenei și *atactică* cu grupele distribuite la întîmplare.

În figura 50 sînt prezentate configurațiile polipropenei: *izotactice, sindiotactice* și *atactice*. Folosind catalizatori organometalici se poate obține poli-

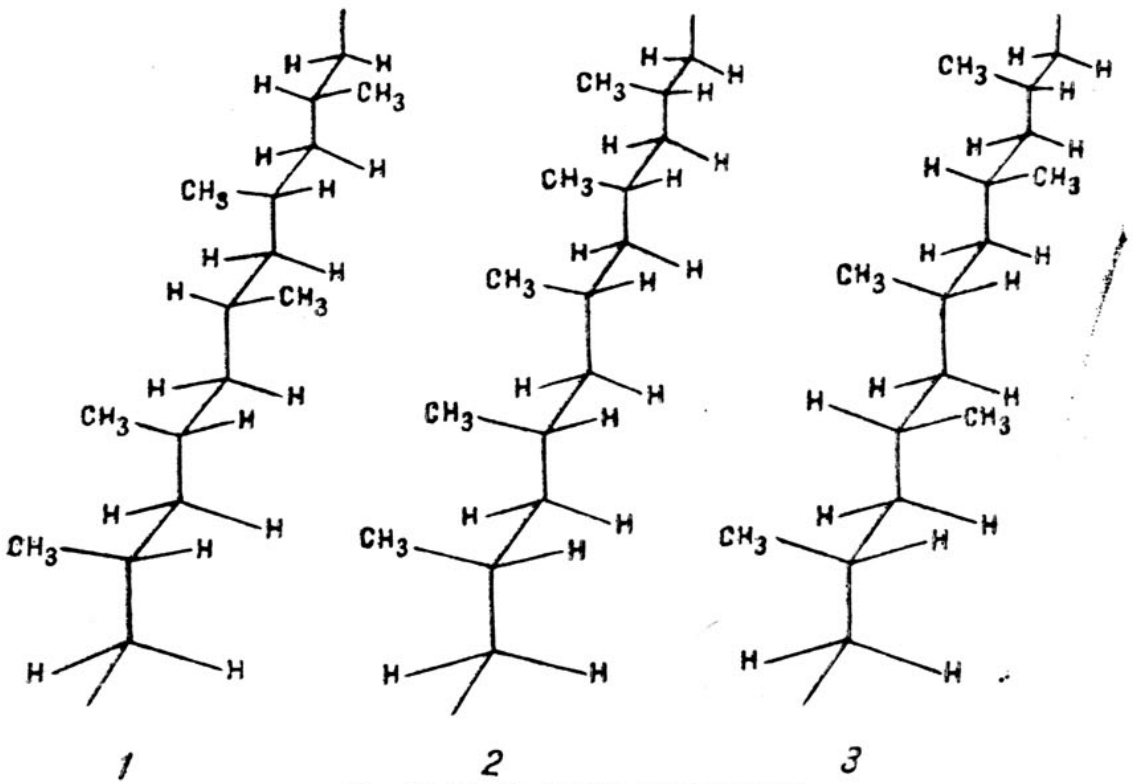


Fig. 50. Configurațiile polipropenei:
1 — atactică; *2* — izotactică; *3* — sindiotactică.

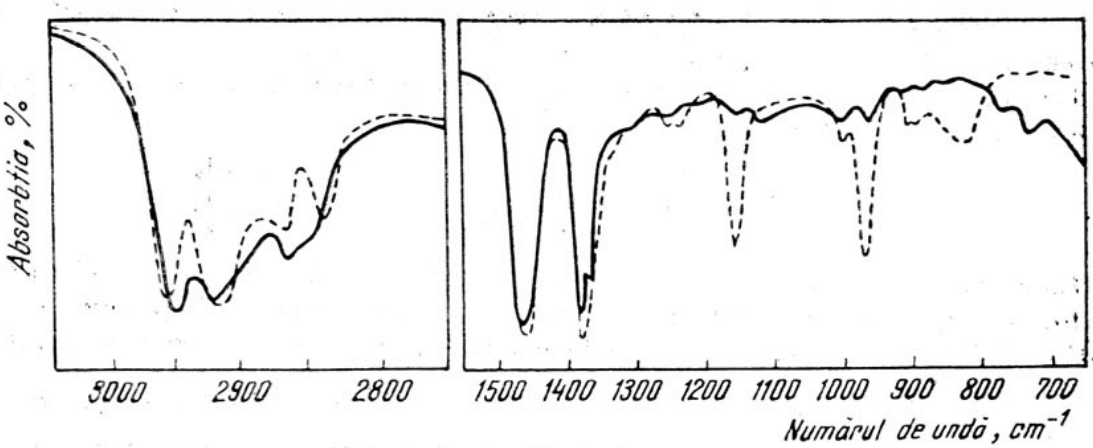
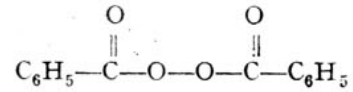


Fig. 51. Spectrul în *IR* al polipropenei:
— obținută cu catalizatori nesterospecifici (curba plină); – obținută cu catalizatori stereospecifici (curba punctată).

propenă izotactică, cristalină cu catene regulate de formă elicoidală, din care se pot obține fibre.

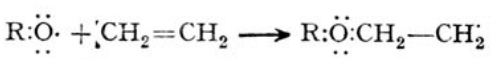
Stabilirea configurației polipropenei, ca și a altor polimeri se realizează pe baza studiului spectrelor în infraroșu. De exemplu, polipropena izotactică are benzi caracteristice la frecvențele 1 167, 1 154, 997, 841 și 276 cm^{-1} (fig. 51).

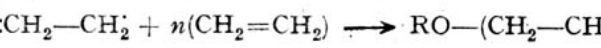
Polimerizarea prin radicali liberi. Reacțiile de polimerizare se pot iniția și prin introducerea de radicali liberi, în masa de monomeri sau de substanțe numite *inițiatori*, care se scindează ușor în radicali liberi cum este peroxidul de benzoil.

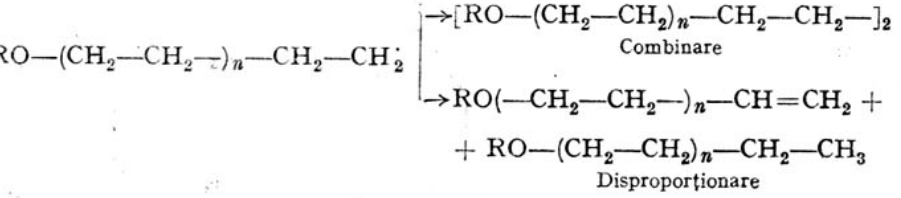


Reacția de polimerizare are loc în următoarele stadii:

inițiere:



propagare: 

întrerupere: 

Lanțul se poate întrerupe fie printr-o combinare a macroradicalilor, fie prin tr-o disproporționare.

Cu ajutorul radicalilor liberi se polimerizează etilena, la presiune înaltă (1 000 —2 000 at) și la 100°—200°C.

6.4.7. Reprezentanți

Etena ($CH_2=CH_2$) și **propena** ($CH_3—CH=CH_2$) intră în compoziția gazelor rezultate la cracarea produselor petroliere. Ele se obțin prin piroliza amestecului de etan și propan (la Brazi) sau prin piroliza benzinei (la Pitești)

Etena și propena sînt folosite la obținerea de produse macromoleculare, ca polietena și polipropena, precum și la obținerea unor materii prime pentru monomeri ca etilbenzenul și izopropilbenzenul, prin alchilarea benzenului (pag. 135).

Etilena are acțiune anestezică din care cauză a fost utilizată multă vreme ca anestezic rapid; s-a renunțat însă la folosirea ei deoarece formează cu oxigenul amestecuri explozive pe un interval larg de concentrații (5—25% etilenă).

Stirenul ($C_6H_5—CH=CH_2$) se obține prin dehidrogenarea etilbenzenului sub acțiunea catalizatorilor de crom (Cr_2O_3) și este folosit la fabricarea polistirenului și a unor copolimeri.

$$C_6H_5—\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2$$

α-Metilstirenul ($C_6H_5—C(CH_3)=CH_2$) rezultă prin dehidrogenarea izopropilbenzenului în condiții similare cu stirenul, și este folosit la fabricarea cauciucului sintetic (copolimer cu butadiena).

Atît *stirenul* cît și *α-metilstirenul* se obțin și se folosesc de către Combinatul petrochimic Borzești.

6.5. HIDROCARBURI NESATURATE CU O TRIPLĂ LEGĂTURĂ (ALCHINE SAU ACETILENE)

6.5.1. Nomenclatură

Hidrocarburile cu o triplă legătură în moleculă numite *alchine* sau *acetilene*, au formula generală C_nH_{2n-2}. Numele lor se obține prin înlocuirea sufixului *an* din denumirea alcanului corespunzător cu *ină*. Astfel, alchinele se denumesc succesiv etină, propină, butină etc.

Poziția triplei legături în moleculă, ca și în cazul alchenelor, se precizează indicînd atomul de carbon al triplei legături, numerotate cu cifra cea mai mică (conform regulilor *IUPAC*).

De exemplu:

$HC\equiv C—CH_2—CH_3$ — 1-Butină — Etilacetilenă

$H_3C—C\equiv C—CH_3$ — 2-Butină — Dimetilacetilenă

Alchinele fiind omologi ai acetilenei, sînt denumite adesea folosind numele radicalilor legați la cei doi atomi de carbon ai acetilenei.

Radicalii obținuți de la primii termeni sînt denumiți,

$HC\equiv C-$ etinil

$HC\equiv C-CH_2-$ propargil

Legătura $C\equiv C$ este mai puternică (200 kcal) și mai scurtă (1,2 Å) decît legătura dublă. Molecula acetilenei este liniară, orbitalii de legătură orientați spre carbon sau hidrogen fiind orbitali hibrizi sp; orbitalii nehibridizați $2p$ formează legături ortogonale între ele (pag. 30).

6.5.2. Metode de obținere

1) *Prin reacția carburii de calciu cu apa*

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC\equiv CH + Ca(OH)_2; \quad \Delta H = -30{,}9 \text{ kcal/mol.}$$

Pînă în urmă cu 35 de ani, acetilena se obținea numai pe această cale. Din cauza consumului mare de energie electrică (10 kwh/kg de C_2H_2) la fabricarea carbidului, s-a trecut la fabricarea acetilenei din gaze naturale. Din carbid se obține și astăzi acetilenă în generatoarele mobile pentru sudarea metalelor.

2) *Prin piroliza metanului*:

$$2\,CH_4 \longrightarrow HC\equiv CH + 3\,H_2; \quad \Delta H = +91{,}1 \text{ kcal/mol.}$$

Căldura necesară reacției se poate asigura fie de la un arc electric (procedeul cu arc electric), fie prin arderea exotermă a unei părți din metan (procedeul cu ardere parțială).

Pe lîngă reacția principală (la 1400—1600°C) au loc și reacții secundare cu formarea de etenă, negru de fum și acetilene superioare. La acești produși se mai adaugă hidrogenul, oxidul de carbon, dioxidul de carbon și apa (rezultate prin arderea unei părți din metan). Conținutul de acetilenă din gazele rezultate după primul procedeu (aplicat la Rîjnov și Săvinești) este de 13—14% iar la al doilea procedeu de numai 8—9%. Al doilea procedeu este însă mai economic întrucît folosește direct energia termică rezultată la arderea metanului (mai ieftină decît cea obținută din energia electrică). Hidrogenul rezultat în cantități mai mari poate fi folosit la fabricarea amoniacului (Combinatul de îngrășăminte Craiova).

3) *Prin dehidrohalogenarea compușilor dihalogenați saturați* sau a compușilor monohalogenați vinilici la tratarea lor cu hidroxizi alcalini în soluție alcoolică, cu alcooxizi sau amiduri ale metalelor alcaline:

$$\left.\begin{array}{l} R-CHX-CHX-R' \\ R-CH_2-CX_2-R \\ R-CH=CX-R \end{array}\right\} \longrightarrow R-C\equiv C-R + HX$$

4) *Prin dehalogenarea compușilor dihalogenați nesaturați* cu ajutorul unor metale ca zincul sau magneziul:

$$R-CX=CX-R' \xrightarrow[-ZnX_2]{+Zn} R-C\equiv C-R'$$

5) *Prin tratarea acetilurii de sodiu cu halogenuri de alchil* se obțin omologi ai acetilenei:

$$HC{\equiv}C^{\ominus}Na^{\oplus} + RX \longrightarrow HC{\equiv}C-R + Na^{\oplus}X^{\ominus}$$

6.5.3. Proprietăți fizice

Valorile temperaturilor de topire, de fierbere și ale densităților alchinelor sînt cu ceva mai mari decît ale alcanilor și alchenelor cu același număr de atomi de carbon (tabela 13).

TABELA 13

Constante fizice și călduri de ardere ale alchinelor

Denumirea	*Formula*	*T.f.*, °C	*T.t.*, °C	d_4^{20}	Căldura de ardere, kcal/mol
Etină	$HC{\equiv}CH$	−84	− 81		310,6
Propină	$CH_3{-}C{\equiv}CH$	−23,2	− 103		463,1
1-Butină	$CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$	8,1	− 126	0,65[a]	620,6
1-Pentină	$CH_3{-}(CH_2)_2{-}C{\equiv}CH$	40,2	− 106	0,690	778,0
1-Hexină	$CH_3{-}(CH_2)_3{-}C{\equiv}CH$	7,3	− 132	0,710	935,5
1-Decină	$CH_3{-}(CH_2)_7{-}C{\equiv}CH$	174,0	− 44	0,766	1565,2

[a] Sub presiune.

Solubilitatea alchinelor în apă este mult mai ridicată decît a alcanilor și a alchenelor.

În seria omoloagă a alchinelor se constată o regularitate în variația proprietăților fizice odată cu creșterea maselor moleculare.

6.5.4. Caracterizări spectrale

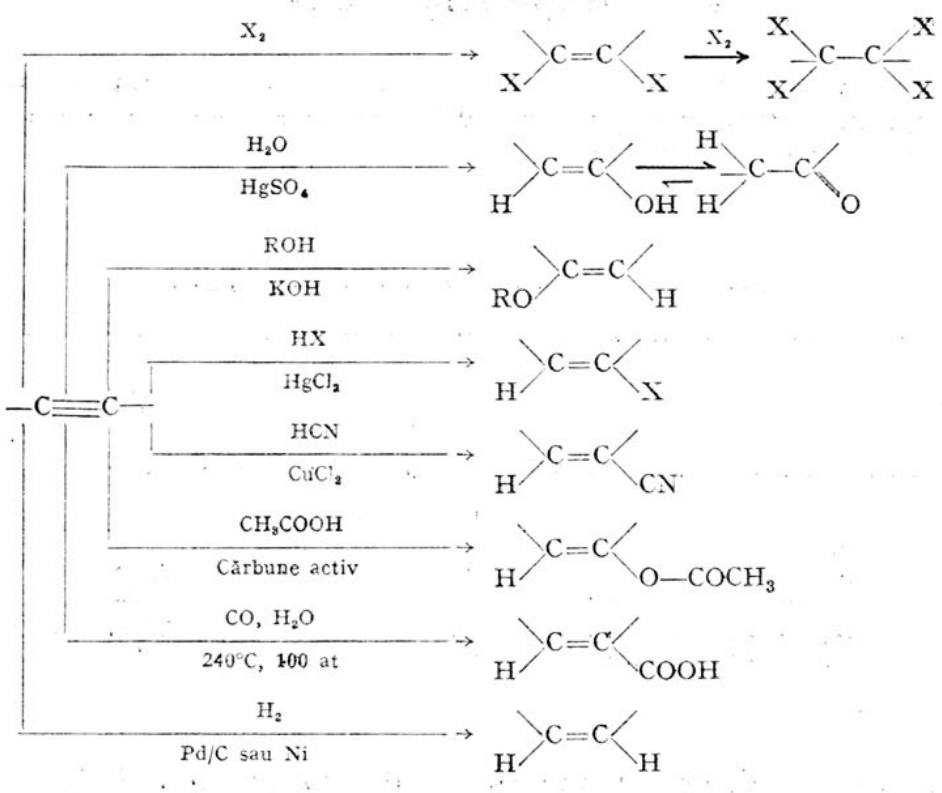
Alchinele ca și alchenele *absorb intens radiațiile ultraviolete* cu lungimi de undă sub 200 nm, domeniu greu accesibil. Acetilenele disubstituite absorb la $\lambda_{max} = 173$ nm.

Spectrele IR prezintă vibrații de valență $\nu_{C\equiv C}$ la 1 974 cm^{-1} la acetilena simplă și la 2 100—2 140 cm^{-1} la acetilenele monosubstituite. Vibrațiile de valență ν_{C-H} se produc la 3 300 cm^{-1} manifestîndu-se sub forma unor benzi intense.

Spectrele RMN sînt utile deoarece absorbția de rezonanță a protonului din grupa $-C{\equiv}C-H$ este caracteristică și ușor de recunoscut. Deplasările chimice sînt influențate de natura substituenților de la atomul de carbon vecin din molecula de tipul $R-C{\equiv}C-H$. Pentru R = alchil, $\delta = 1{,}73$—1,88 ppm, iar pentru R = aril, $\delta = 2{,}71$—3,37 ppm.

6.5.5. **Proprietăți chimice**

1 *Reacții de adiție.* Alchinele ca și alchenele fiind compuși nesaturați dau reacții de adiție asemănătoare. Pentru majoritatea lor se folosesc catalizatori.



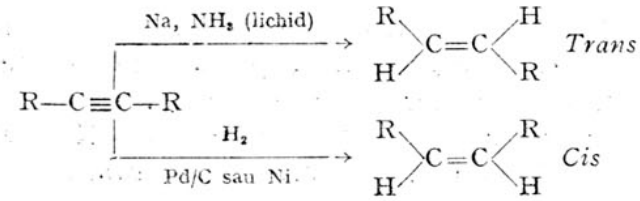
În afară de prima reacție toate celelalte au importanță practică, deoarece permit obținerea de monomeri vinilici folosiți în cantități mari în industria maselor plastice și a fibrelor sintetice, cu deosebire cînd alchina este acetilena.

Acetilenele nesimetrice, adiționează hidracizii și apa după regula lui Marcovnikov.

$$H_3C{-}C{\equiv}CH + HBr \longrightarrow H_3C{-}CBr{=}CH_2$$

$$H_3C{-}C{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow H_3C{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}}{=}CH_2 \longrightarrow H_3C{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3$$

Adiția hidrogenului la hidrocarburile acetilenice poate conduce la *trans*-alchene sau la *cis*-alchene în funcție de condițiile de reacție: reducere cu litiu ori sodiu în amoniac lichid sau hidrogenare pe catalizatori.

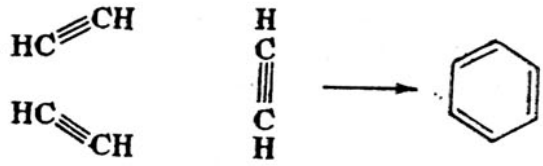


2) *Reacția de dimerizare.* Sub acțiunea soluției apoase de clorură cuproasă în amoniac, acetilena se dimerizează trecînd în vinilacetilenă (butenină).

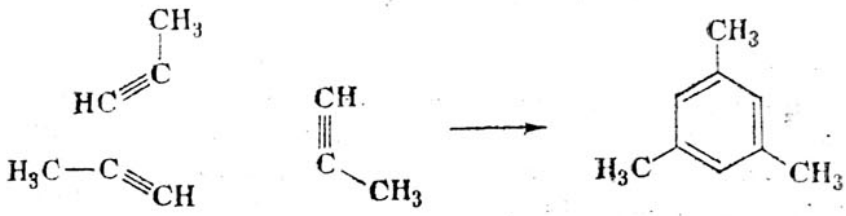
$$2\,HC{\equiv}CH \xrightarrow{Cu(NH_3)_2^{\oplus}Cl^{\ominus}} H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

Vinilacetilena este un intermediar în industria cauciucului cloroprenic.

3) *Reacții de trimerizare și tetramerizare.* La 600—800°C acetilena trece într-un gudron constituit din hidrocarburi aromatice benzen, toluen, naftalină, hidrocarburi aromatice polinucleare cu inele condensate în care predomină benzenul (30%). În prezență de tetracarbonil de nichel și trifenil fosfină, cînd se formează $(CO)_2Ni[:P(C_6H_5)_3]_2$, trimerizarea are loc la 70°C cu randament de 80% (W. R e p p e).



Omologii acetilenei polimerizează mai ușor, de exemplu propina trimerizează în prezența acidului sulfuric concentrat cu formarea de mesitilen:



În prezența cianurii de nichel la 70°C și 20 at acetilena trece în ciclooctatetraenă cu randamente bune.

4). *Formarea de acetiluri.* Acetilenele sînt acizi slabi, mai slabi decît apa, dar formează cu bazele tari, cum este amidura de sodiu sau de potasiu, săruri numite acetiluri.

$$R{-}C{\equiv}C{-}H + Na^{\oplus}NH_2^{\ominus} \longrightarrow R{-}C{\equiv}C^{\ominus}Na^{\oplus} + NH_3$$

Reacția are loc în eter ca solvent. Cu hidroxidul de potasiu anhidru, acetilena reacționează mai lent.

La încălzire cu sodiu metalic, acetilena formează o acetilură monosodică, pînă la 150°C și o acetilură disodică la peste 150°C.

$$HC{\equiv}CH + Na \longrightarrow HC{\equiv}C^{\ominus}Na^{\oplus} + 1/2H_2$$

Acetilurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase sînt descompuse de către apă cu formarea alchinelor respective. (Acidul mai slab HC≡CH este înlocuit în sare de acidul mai tare H—OH).

Acetilurile metalelor tranziționale (Cu, Ag) sînt insolubile în apă. Precipitatele lor obținute prin barbotarea de acetilenă în soluțiile amoniacale ce conțin ioni de cupru sau de argint, filtrate și uscate, sînt puternic explozive.

6.5.6. Reprezentanți

Acetilena este reprezentantul cel mai important. Obținută în cantități mari din metan, este materia primă pentru acetaldehidă (pag. 226), acid acetic (pag. 265), clorură de vinil (pag. 169), acetat de vinil (pag. 110), acid acrilic (pag. 273), acrilonitril (pag. 310) etc.

Dezvoltînd în timpul arderii o temperatură care poate ajunge la 3 000°C, acetilena este folosită la sudarea metalelor.

6.6. HIDROCARBURI NESATURATE CU DOUĂ DUBLE LEGĂTURI (ALCADIENE)

6.6.1. Nomenclatură și structură

Hidrocarburile cu două duble legături în moleculă, numite *alcadiene*, au formula generală C_nH_{2n-2}. Numele lor se obține prin adăugarea sufixului dienă la numele alcanului corespunzător. De exemplu folosim denumirile de butandienă, pentandienă, hexandienă etc. corespunzătoare dar și denumirile prescurtate, de butadienă, pentadienă, hexadienă etc. Poziția dublelor legături din catenă se precizează prin numerele cele mai mici posibile.

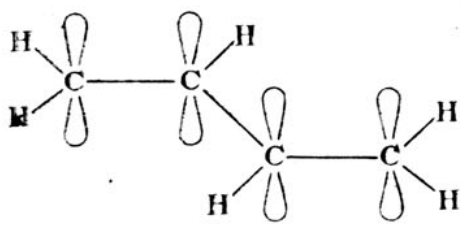
Dublele legături din alcadiene pot fi așezate într-una din pozițiile relative următoare:

C=C=C — Cumulate; C=C—C=C — Conjugate; C=C—C—C—C.... — C=C — Izolate sau disjuncte

Proprietățile alcadienelor depind de poziția relativă a dublelor legături, de influența lor reciprocă (pag. 61).

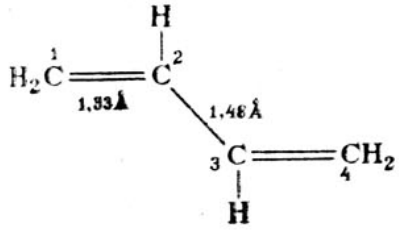
Cele cu duble legături izolate se comportă ca alchenele simple.

Alcadienele cu duble legături conjugate au proprietăți deosebite, ușor de explicat dacă se reprezintă molecula lor prin orbitali ca de exemplu 1,3-butadiena:



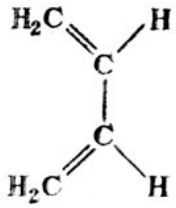
Între orbitalii $2p$ ai atomilor de carbon *1* și *2* și respectiv *3* și *4* se formează legături π. Un oarecare caracter π există și între atomii de carbon *2* și *3*, fapt pus în evidență de existența unei bariere energetice de 5 kcal/mol la rotația în jurul legăturii dintre acești atomi. Ordinul legăturii dintre

atomii de carbon *1* și *2* și dintre *3* și *4* este cu ceva mai mic decît 2 iar cel al legăturii dintre atomii de carbon *2* și *3* cu ceva mai mare decît 1 în concordanță cu distanțele interatomice:

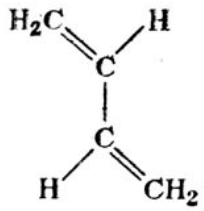


Legătura dublă este probabil cu puțin mai lungă decît la etilenă și nu s-a putut pune în evidență experimental, iar legătura simplă C—C este mai scurtă decît la etan (1,54 Å) fapt explicat de formarea legăturii C_2—C_3 din orbitalii hibrizi sp^2 în comparație cu formarea legăturii C—C din orbitali hibrizi sp^3 la etan.

Frînarea rotirii în jurul legăturii C_2—C_3 cu 5 kcal determină existența unor izomeri *cis* și *trans* față de legătura simplă din care cauză sînt numiți *s-cis* și *s-trans*.



s-Cis
(Conformație cisoidă)



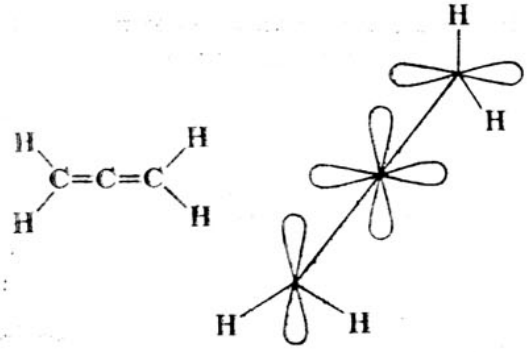
s-Trans
(Conformație transoidă)

Cei doi izomeri ai 1,3-butadienei nu se pot izola datorită trecerii cu ușurință a unuia în celălalt la temperatura camerei (despărțindu-i o barieră joasă de energie) dar alți izomeri ai unor molecule mai complexe au putut fi izolați.

În cazul 1,3-butadienei, conformerul *trans* (cu unghi de torsiune 180°) este mai stabil, decît cel *cis*, (cu unghi diedric 0°).

Compușii cu duble legături cumulate se numesc *alene* după denumirea celui mai simplu alena, 1,2-propandiena.

În alenă atomul de carbon de la mijloc, are doi orbitali hibrizi *sp*, care formează unul față de celălalt un unghi de 180° și doi orbitali 2*p* perpendiculari. Atomii de carbon marginali sînt hibridizați sp^2 și formează fiecare cîte o legătură σ și o legătură π cu atomul de carbon din mijloc



Substituenții de la atomii de carbon terminali aflîndu-se în planuri diferite la alene nu există izomerie *cis-trans*, dar există izomeri optici (pag. 324).

6.6.2. Metode de obţinere

Importanţă practică deosebită au alcadienele cu duble legături conjugate, ca 1,3-butadiena şi 2-metilbutadiena şi de aceea vor fi prezentate numai metode de obţinere ale acestora.

Butadiena se obţine industrial pe două căi:

1) *Prin trecerea alcoolului etilic, la 400°C, peste oxid de zinc* (S. V. Lebedev, 1927).

$$2\,CH_3{-}CH_2{-}OH \longrightarrow \underset{\text{1, 3-Butadienă}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} + 2\,H_2O + H_2$$

2) *Prin dehidrogenarea n-butanului* direct sau în două faze. La Combinatul de cauciuc şi produse petrochimice Borzeşti are loc într-o primă fază dehidrogenarea la butene, la 550—600°C, folosind oxizi de crom depuşi pe alumină catalizatori. Reacţiile sînt reversibile şi endoterme.

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightleftharpoons \begin{cases} \underset{\text{1-Butenă}}{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3} + H_2; & \Delta H = +21{,}4 \text{ kcal}, \\ \underset{\textit{trans}\text{-2-Butenă}}{\begin{matrix} CH_3{-}C{-}H \\ \| \\ H{-}C{-}CH_3 \end{matrix}} + H_2; & \Delta H = +27{,}2 \text{ kcal}, \\ \underset{\textit{cis}\text{-2-Butenă}}{\begin{matrix} CH_3{-}CH \\ \| \\ CH_3{-}CH \end{matrix}} + H_2; & \Delta H = +28{,}2 \text{ kcal}. \end{cases}$$

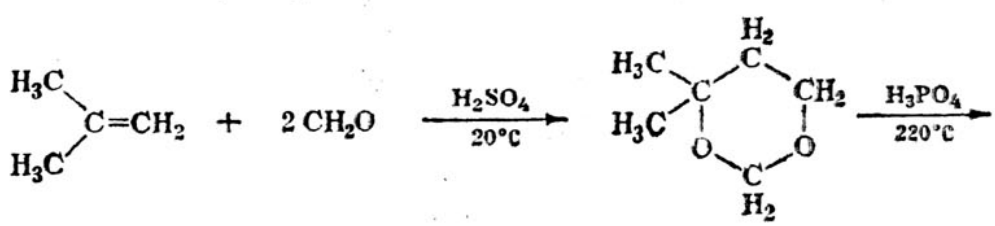
Într-o a doua fază, amestecul de *n*-butene este dehidrogenat la 580—620°C în prezenţă de catalizatori oxizi metalici (Cr_2O_3), Fe_2O_3, K_2O) şi de vapori de apă.

$$\begin{matrix} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \searrow \\ (\textit{cis} \text{ sau } \textit{trans}) \\ CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \nearrow \end{matrix} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2$$

2-*Metilbutadiena, sau izoprenul* se obţine industrial prin dehidrogenarea izopentanului la temperatura de 550°C folosind acelaşi catalizator:

$$\underset{\text{Izopentan}}{H_3C{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H{-}CH_2{-}CH_3} \xrightarrow[-2H_2]{Cr_2O_3} \underset{\text{2-Metilbutadienă}}{CH_2{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{-}CH{=}CH_2}$$

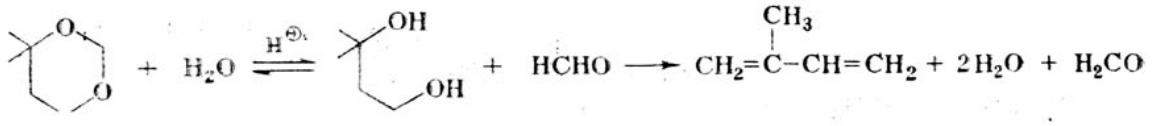
O altă cale de obţinere industrială a izoprenului pleacă de la izobutenă şi aldehidă formică şi cuprinde următoarele etape:



Dimetilmetadioxan

$$\longrightarrow CH_2{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{-}CH{=}CH_2 + H_2O + CH_2O$$

Transformarea dimetilmetadioxanului în izopren se produce după o reacție de echilibru catalizată de protoni, cu adiție și eliminare de apă.



6.6.3. Proprietăți fizice

Butadiena este un gaz (*T.f.* 4,7°C) iar izoprenul este un lichid (*T.f.*+34°C). Alcadienele cu duble legături conjugate au proprietăți spectroscopice specifice care le deosebesc de celelalte olefine (pag. 95).

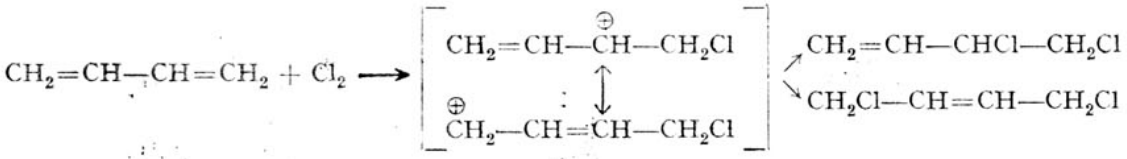
Alenele care conțin atomi de carbon hibridizați *sp* ca și acetilenele absorb în infraroșu la 1 950 cm^{-1}, valoare cuprinsă între cele corespunzătoare pentru legăturile C=C și C≡C.

6.6.4. Proprietăți chimice

1) *Alcadienele, adiționează la dubla legătură*, halogeni, acizi halogenați, oxihalogenați și hidrogen.

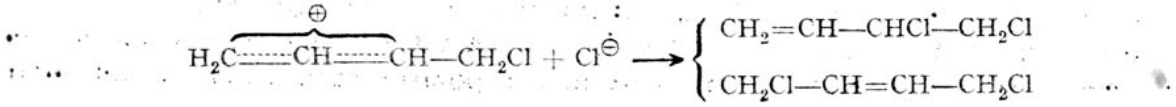
Adiția la dublele legături izolate ale diolefinelor are loc similar ca la olefinele simple, dublele legături fiind separate prin grupe metilen (CH_2).

Alcadienele cu duble legături conjugate cum este butadiena adiționează halogeni (Cl_2, Br_2) dînd un produs așteptat de exemplu 3,4-diclor-1-butenă și altul mai puțin așteptat, 1,4-diclor-2-butenă.

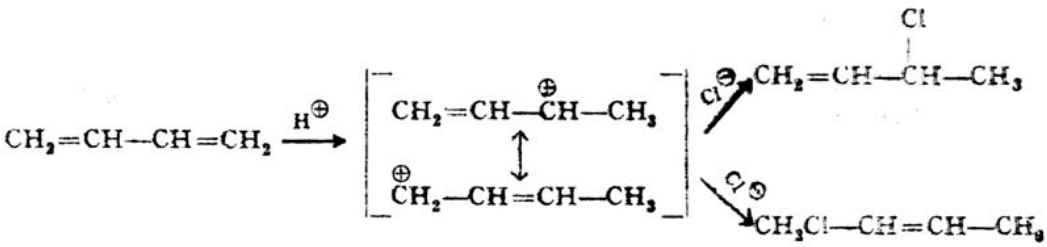


Admițînd mecanismul de adiție electrofilă, se formează intermediar un carbocation (cation alilic) ai cărui electroni se deplasează către lacuna electronică luînd naștere un alt carbocation. Ambii carbocationi sînt atacați de anionul clor cu formarea celor doi izomeri diclorurați.

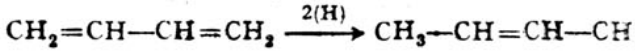
Ionul alilic se poate formula și cu sarcina nelocalizată la un anumit atom de carbon, formulare care corespunde unei stări mai sărace în energie, mai stabile. El poate reacționa cu ionul de clor în poziția 2 sau 4.



Adiția acidului clorhidric are loc similar, cu formarea nu numai de 3-clor-1-butenă ci și de 1-clor-2-butenă

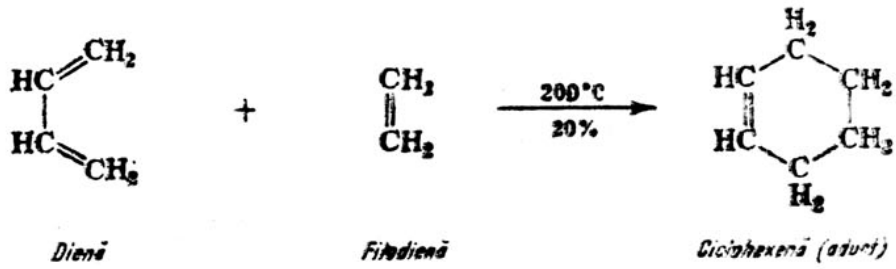


Adiția hidrogenului „în stare născîndă" are loc în pozițiile *1, 4.*



În prezența catalizatorilor metalici, se produce și adiția *1,2* a hidrogenului.

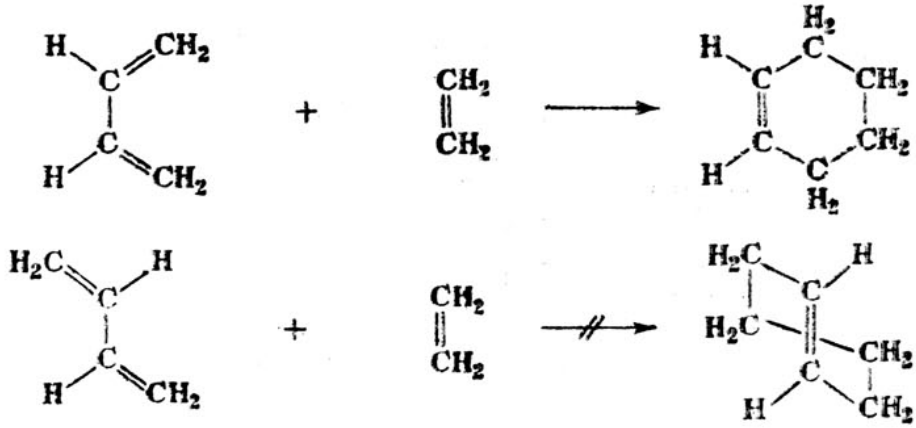
2). *Sinteze dien.* 1, 3-Dienele reacționează la simpla încălzire cu compuși (filodiene) ce conțin în moleculă o dublă legătură reactivă (O. D i e l s și K. A l d e r); se produce o adiție în pozițiile *1,4* cu închiderea unui ciclu de șase atomi. De exemplu:



Dienă *Filodienă* *Ciclohexenă (aduct)*

Adiția filodienei la dienă are loc mai ușor, dacă filodiena conține grupe atrăgătoare de electroni (—NO_2, $\rangle C{=}O$, —COOH, —C≡N, etc.).

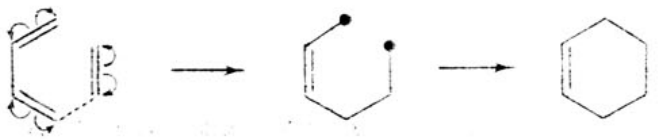
Pentru a putea reacționa diena trebuie să aibă o conformație *s-cis*, deoarece dubla legătură din ciclul hexaatomic rezultat prezintă în mod obligatoriu o conformație *cis*.



Produșii de reacție obținuți în sinteza dien sînt denumiți *aducți*.

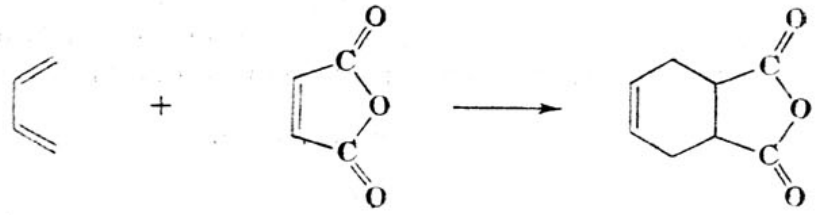
Mecanismul probabil al reacției D i e l s-A l d e r se prezintă astfel: cei doi reactanți sînt orientați mai întîi într-o poziție favorabilă, astfel încît

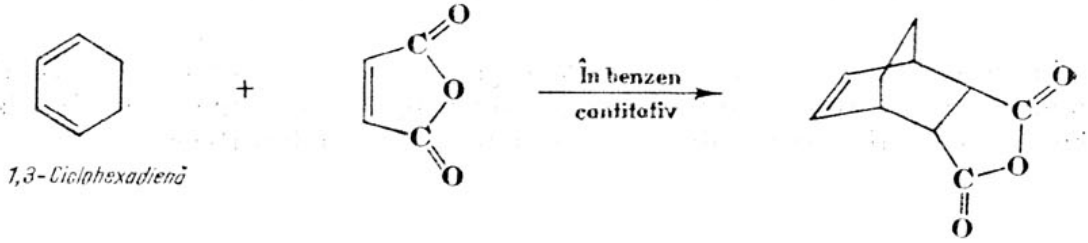
în urma reacției rezultă o nouă legătură și doi centri radicalici între care se formează ulterior cea de-a doua legătură.

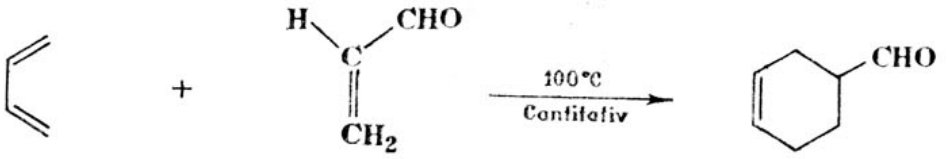


Se admite, de asemenea, că cei doi electroni impari ai biradicalului format intermediar au spinii antiparaleli în tot cursul reacției.

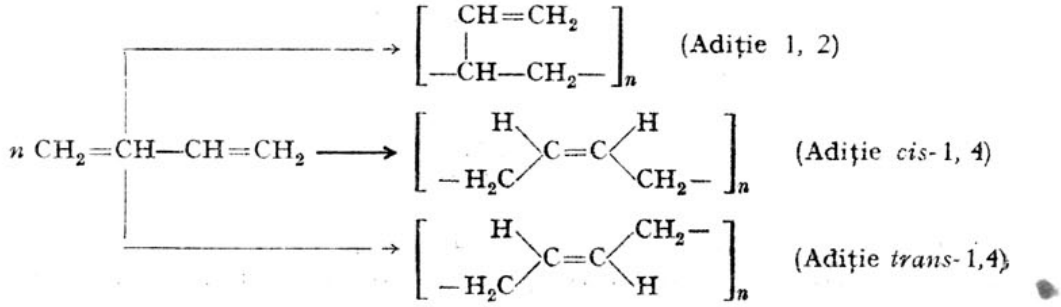
Sinteza dien este o metodă de sinteză deosebit de prețioasă în chimia organică. Ca filodiene se pot folosi anhidrida acidului maleic, acroleina, acidul acrilic (ca și esterii și nitrilul acestuia), chinonele etc. Alchenele simple pot fi folosite ca filodiene dar randamentele sînt mici.







3) *Reacția de polimerizare.* În anumite condiții, dienele cu duble legături conjugate *se polimerizează* cu formare de *produși macromoleculari* numiți *cauciucuri*. Polimerizarea poate avea loc prin adiția monomerului la monomer în poziția *1, 2* sau *1, 4*. Polimerizarea în poziția *1, 4* se realizează printr-o adiție în *cis*, sau *trans*.



Polimerii alcadienelor diferă de cei ai alchenelor simple prin aceea că fiecare unitate structurală conține cîte o dublă legătură ce permite vulcanizarea (pag. 585).

6.7. STAREA AROMATICĂ

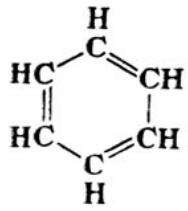
Prin degradarea unor *compuși*, care pentru mirosul lor plăcut erau numiți *aromatici*, se ajungea întotdeauna la molecule care conțineau cel puțin șase atomi de carbon; s-a tras concluzia că aceste molecule bogate în carbon, conțin nuclee aromatice.

Benzenul, cu formula moleculară C_6H_6, este cel mai simplu compus aromatic. Descoperit de F a r a d a y (1825) în produsele carbonizării cărbunilor a fost mai tîrziu obținut, pur, prin decarboxilarea acidului benzoic.

$$C_6H_5—COOH \longrightarrow C_6H_6 + CO_2$$

6.7.1. Proprietățile chimice și structura benzenului

Plecînd de la formula moleculară (C_6H_6) și ținînd seama de tetravalența atomului de carbon și monovalența atomului de hidrogen, A. K e k u l é (1865) a atribuit benzenului o structură 1,3,5-ciclohexatrienică.



Benzenul ar trebui să prezinte comportări chimice corespunzătoare acestei structuri ciclice, cu trei duble legături conjugate, asemănătoare cu ale 1,3,5-hexatrienei $CH_2=CH—CH=CH—CH=CH_2$. Experimental s-a constatat însă că benzenul nu suferă reacții de polimerizare și de adiție cum era de așteptat, ci suferă reacții de substituție.

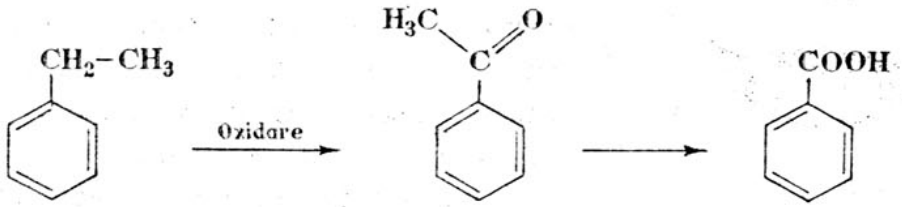
$$C_6H_6 \xrightarrow{Cl_2} C_6H_5—Cl + HCl$$
Clorbenzen

$$C_6H_6 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5—SO_3H + H_2O$$
Acid benzensulfonic

$$C_6H_6 \xrightarrow{HNO_3} C_6H_5—NO_2 + H_2O$$
Nitrobenzen

Benzenul este suficient de stabil la oxidare degradîndu-se numai în condiții foarte energice. Omologii săi conduc prin oxidare întotdeauna la acid benzoic,

ceea ce arată o stabilitate mai mare a nucleului benzenic în comparație cu catena laterală.

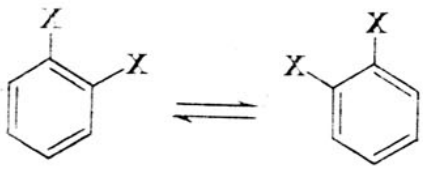


Atît benzenul cît și omologii săi prezintă o stabilitate termică foarte ridicată rezistînd chiar pînă la temperatura de 900°C.

Benzenul dă și reacții de adiție cu hidrogenul, halogenii sau cu alți reactanți, dar numai în condiții energice.

Rezultă că benzenul posedă unele proprietăți chimice care nu sînt în concordanță cu formula de structură dată de K e k u l é. De asemenea, structura K e k u l é nu concordă cu valoarea căldurii de ardere calculată după această formulă de structură (825,1 kcal/mol), cu 3 legături simple C—C, 3 legături duble C = C și 6 legături C—H. Se găsește experimental valoarea de numai 789,1 kcal/mol. Cele două valori ale căldurilor de ardere arată că structura reală a benzenului este mai săracă în energie și deci mai stabilă decît structura K e k u l é cu 36 kcal/mol. Această energie este numită *energie de conjugare sau de stabilizare.*

După formula lui K e k u l é ar trebui să existe doi izomeri disubstituiți la atomi de carbon vecini, în „orto" ai benzenului fapt neconstatat experimental. De aceea, K e k u l é a emis ipoteza existenței unui echilibru între cele două forme.



Studiul benzenului cu ajutorul difracției razelor X a arătat că ciclul benzenic are forma unui hexagon regulat, plan în care distanța dintre doi atomi de carbon vecini este de 1,39 Å. Aceasta rămîne invariabilă și la omologii sau derivații benzenului.

Dipolmomentul benzenului este egal cu zero, valoare care corespunde structurii de hexagon regulat; existența dublelor legături ar duce la forma unui hexagon neregulat.

Cele 6 legături carbon-carbon sînt echivalente distanța dintre doi atomi de carbon vecini fiind de 1,39 Å, mai mică decît în legătura covalentă simplă, (1,54 Å) și mai mare decît în legătura dublă (1,33 Å).

Stabilitatea nucleului benzenic și echivalența legăturilor carbon—carbon se datorește delocalizării celor 6 electroni π, și distribuirii lor uniforme pe întreg ciclul. (La hidrocarburile aromatice cu nuclee condensate are loc o localizare parțială a dublelor legături.)

Atomii de carbon sînt hibridizați sp^2, formînd fiecare 3 legături σ (două C—C și una C—H) coplanare, între care există un unghi de 120°. La aceste legături fiecare atom de carbon contribuie cu 3 din cei 4 electroni de valență.

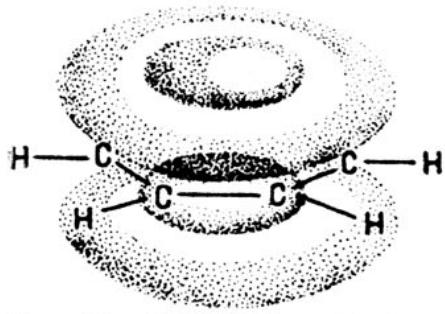
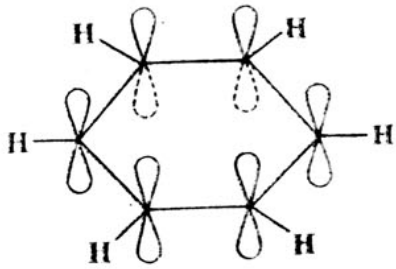


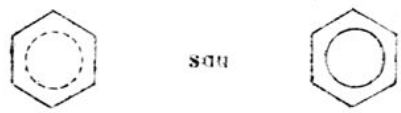
Fig. 52. Orbitalul molecular extins din molecula benzenului.

Al patrulea electron de la fiecare atom de carbon este situat într-un orbital p, nehibridizat, dispus perpendicular pe planul ciclului. Cei 6 orbitali p învecinați fuzionează (fig. 52), formînd un contur închis, un orbital molecular extins. Această cuplare nu permite o localizare a celor 6 electroni π în grupe de cîte doi, cu formarea a 3 duble legături; repartizarea electronilor la cei 6 atomi de carbon este uniformă.



Pe lîngă formula de structură Kekulé, care nu este în acord cu o serie de proprietăți ale benzenului, dar care se mai folosește și astăzi, au fost propuse ulterior și alte formule de structură. Astfel delocalizarea electronilor π este sugerată cu ajutorul săgeților curbe sau a formulelor limită:

Astăzi se folosesc mai ales formule care indică distribuția uniformă a electronilor π în nucleul aromatic,



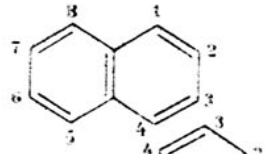
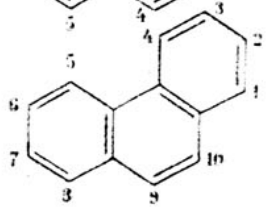
Prin metoda de calcul a orbitalilor moleculari s-a stabilit că ordinul legăturii C—C este 1 la etan, 2 la etenă și 3 la acetilenă, iar pentru compușii aromatici are valori fracționare.

Ordinul legăturii se află în interdependență cu densitatea electronică care poate fi calculată din distanțele interatomice.

Reactivitatea chimică crește cu ridicarea ordinului legăturii chimice.

Pentru producerea reacțiilor compușilor aromatici este necesară localizarea a doi electroni π la centrul de reacție, ceilalți electroni π regrupîndu-se într-un sistem care să aibă energie minimă.

Valorile energiei implicată în această localizare, numită *energie de localizare*, au fost calculate cu ajutorul chimiei cuantice și sînt pentru principalele hidrocarburi aromatice următoarele:

Benzen			—30 kcal
Naftalină		legătură 1,2 legătură 2,3	—22 kcal —37 kcal
Fenantren		legătură 9,10	—16 kcal

Echivalența legăturilor carbon—carbon și caracterul lor parțial de dublă legătură fac ca benzenul să dea reacții de adiție numai în condiții energice în care starea aromatică este perturbată. Pentru aceasta este necesară o energie din afară de cel puțin 36 kcal/mol corespunzătoare energiei de conjugare.

6.7.2. Condițiile de apariție a stării aromatice

Proprietăți aromatice au și unii compuși nesaturați carbociclici și unicompuși heterociclici.

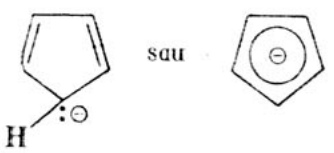
H ü c k e l (1931), folosind calcule bazate pe teoria orbitalilor moleculari a arătat că structurile polienice monociclice care conțin un număr de $4n + 2$ electroni π, unde $n = 0, 1, 2 \ldots$ au energie de conjugare mare și în consecință stabilitate aromatică. Au deci caracter aromatic toate ciclurile cu 2,6, 10 etc. electroni π în sistemul conjugat.

După regula lui H ü c k e l, sextetul aromatic este un caz particular de stare aromatică. Regula lui H ü c k e l a dat posibilitatea de-a prevedea existența unor noi compuși aromatici. Potrivit acestei reguli, ciclobutadiena și ciclooctatetraena nu prezintă caracter aromatic, fapt verificat experimental.

Dacă molecula de ciclooctatetraenă ar fi plană, unghiurile între legăturile C—C—C ar fi de 135° mult mai mari decît unghiurile dintre valențele unui atom de carbon cu hibridizare sp^2. S-a arătat cu ajutorul spectrelor *RMN*

că ciclul ia o formă de baie care se află în echilibru dinamic cu o foarte mică cantitate din forma cu structura plană.

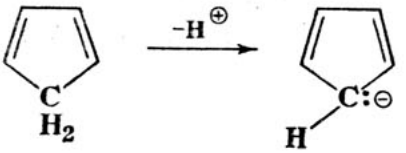
Prezintă însă caracter aromatic unii ioni ca: ionii de ciclopentadienură și cicloheptatrieniliu care conțin în ciclu cîte un sextet de electroni.



Ionul de ciclopentadienură

Ionul de cicloheptatrieniliu
(Ionul de tropiliu)

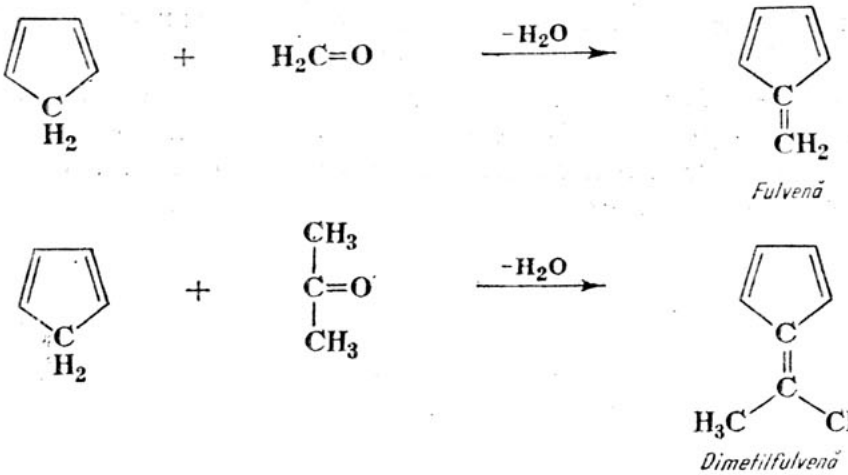
Ciclopentadiena, care nu are caracter aromatic reacționează cu potasiul formînd ionul de ciclopentadienură relativ stabil.



Dubletul electronic al ionului ciclopentadienură de la atomul de carbon intră în conjugare cu electronii π ai dublelor legături, realizîndu-se o conjugare continuă.

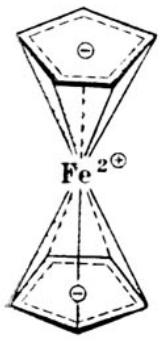
Ciclopentadiena reacționează cu aldehidele și cetonele, cu eliminare de apă și formare de hidrocarburi colorate numite *fulvene*. Reacția este catalizată de baze cînd se formează intermediar ionul de ciclopentadienură.

Fulvenele cu o energie de conjugare de 13 kcal/mol nu ating gradul de stabilitate aromatic.



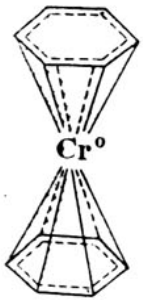
Sarcina pozitivă de la atomul de carbon a ionului de cicloheptatrieniliu, determină o deplasare a electronilor π ai celor 3 duble legături realizîndu-se, de asemenea, o conjugare continuă.

Ionul de ciclopentadienură cu o energie de conjugare de 40 kcal/mol, formează cu fierul bivalent un complex galben portocaliu numit ferocen $[(C_5H_5)^-]_2Fe^{2+}$ care nu se descompune la încălzire nici la 470°C.



Legătura dintre ionul de fier central și cele două inele de ciclopentadienură se realizează prin electroni π. În ferocen ionul de fier bivalent acceptă 12 electroni π de la cei doi anioni ciclopentadienură, trecînd astfel în configurația electronică a criptonului.

Complecși de tip π formează și benzenul cu unele metale tranziționale cum este cromul.

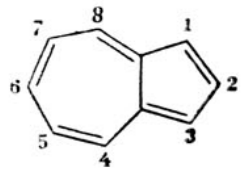


În dibenzencrom legătura dintre metal și cele două nuclee benzenice se realizează tot prin electroni π; atomul neutru de crom, acceptînd 12 electroni π de la cele două nuclee benzenice trece la configurația electronică a criptonului.

Dibenzencromul are temperatura de topire 280°C (cu descompunere), nu prezintă caracter aromatic ca benzenul sau ferocenul. De exemplu, nu dă reacții de substituție electrofilă, cum este sulfonarea, pe care o suferă inelele ferocenului.

Componentele aromatice înglobate în complecșii π își pierd caracterul aromatic parțial sau total.

Azulena este, de asemenea, un compus cu caracter aromatic fără a avea un inel benzenoid. Ea este izomeră cu naftalina avînd un inel de 5 și altul de 7 atomi unite între ele prin doi atomi de carbon vecini:

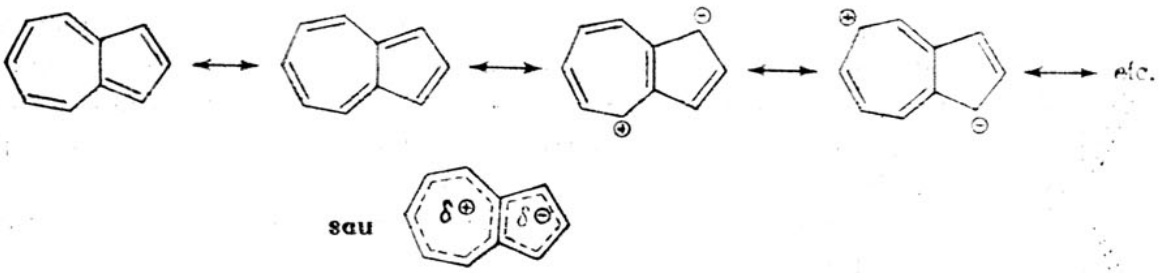


Denumirea ei provine de la culoarea albastră. Absoarbe în vizibil și ultraviolet la 700, 360 și 290 nm.

Azulena are o energie de aromatizare (de 30 Kcal/mol) mai mică decît a naftalinei izomere (pag. 143). De aceea, la încălzire la peste 360°C în absența aerului se izomerizează în naftalină.

Avînd 10 electroni π, molecula azulenei satisface condiția de stare aromatică a lui Hückel (pag. 121). Electronii sînt repartizați inegal la cele două nuclee. De aceea, pentru ca fiecare nucleu să poată dobîndi un sextet de electroni (ca la naftalină), un electron se deplasează de la inelul de 7 atomi spre cel de 5 atomi cu formarea unor structuri ionice. Molecula

azulenei poate fi reprezentată ca un hibrid al structurilor (limită) neutre și ionice:



Structura ionică este confirmată de existența momentului magnetic de 1 D.

Densitatea mărită de electroni în pozițiile 1 și 3 este confirmată de reacțiile de substituție electrofilă în aceste poziții (care însă se realizează dificil experimental datorită tendinței de polimerizare în mediu acid a azulenei).

Azulena, (T. t. 98°C) se găsește în fracțiile grele ale unor uleiuri eterice și rezultă prin dehidrogenarea unor sesquiterpenoide (pag. 545)

6.8. HIDROCARBURI AROMATICE MONONUCLEARE

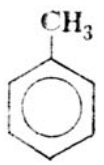
6.8.1. Nomenclatură și izomerie

Benzenul și alte hidrocarburi aromatice conținînd un singur inel benzenic aparțin seriei C_nH_{2n-6}.

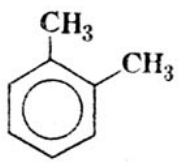
Numele lor generic (ca și al hidrocarburilor aromatice polinucleare) este de *arene*.

Numele hidrocarburilor aromatice se termină în *en*, multe dintre ele avînd denumiri consacrate; unele se denumesc ca derivați ai benzenului (benzenoide).

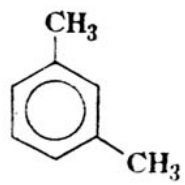
Pozițiile substituenților se precizează prin cifre sau, pentru derivații disubstituiți folosind prefixele *orto-*, *meta* sau *para*.



Toluen
(metilbenzen)



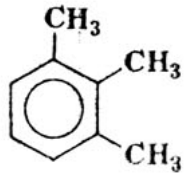
o-Xilen
(1,2-dimetilbenzen)



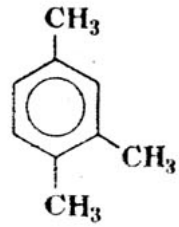
m-Xilen
(1,3-dimetilbenzen)

p-Xilen
(1,4-dimetilbenzen)

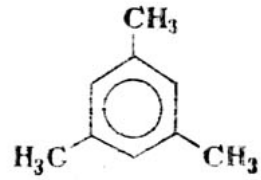
Cu trei substituenți identici se obțin tot trei izomeri care corespund pozițiilor vicinală, nesimetrică și simetrică:



Hemimeliten (1,2,3-trimetilbenzen)

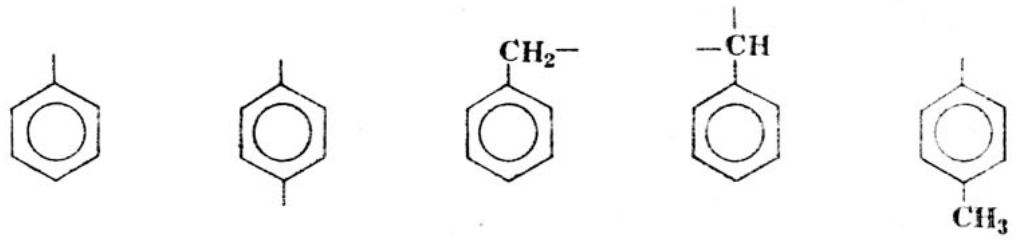


Pseudocumen (1,3,4-trimetilbenzen



Mesitilen (1,3,5-trimetilbenzen)

Radicalii hidrocarburilor aromatice au denumiri care nu întotdeauna derivă de la hidrocarburile corespunzătoare:



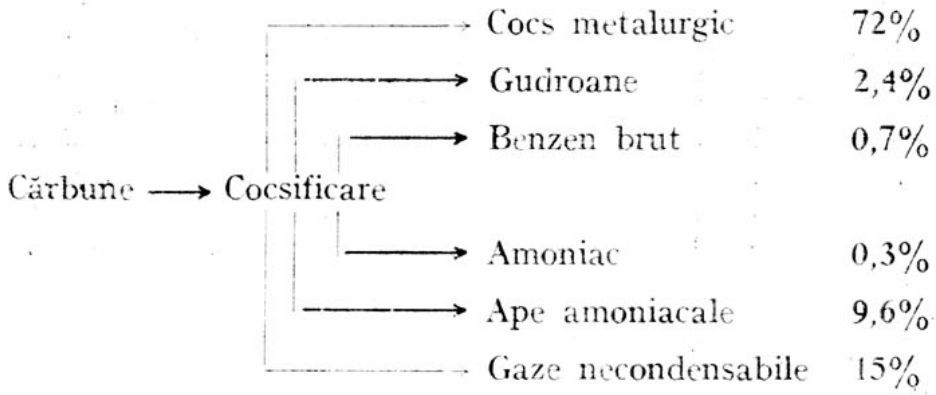
Fenil *Fenilen (para)* *Benzil* *Benziliden* *Tolil (para)*

Radicalii hidrocarburilor aromatice se notează prescurtat *Ar* de la *aril*, *Ph* de la fenil, etc.

6.8.2. Metode de obținere

1) Izolarea din produsele cocsificării cărbunilor. Prin carbonizarea cărbunilor la 900—1000°C (încălzirea în absența aerului) rezultă un produs solid, cocsul, un produs lichid format din gudroane și ape amoniacale și un produs gazos, gazul de cocserie.

Pentru o anumită materie primă produsele brute rezultă în următoarele proporții:



Benzenul brut este separat (ca și amoniacul) din gaze prin absorbție într-un ulei și apoi distilare. Pe lîngă cantitatea de benzen separată din gaze o altă cantitate se mai poate izola din gudroane.

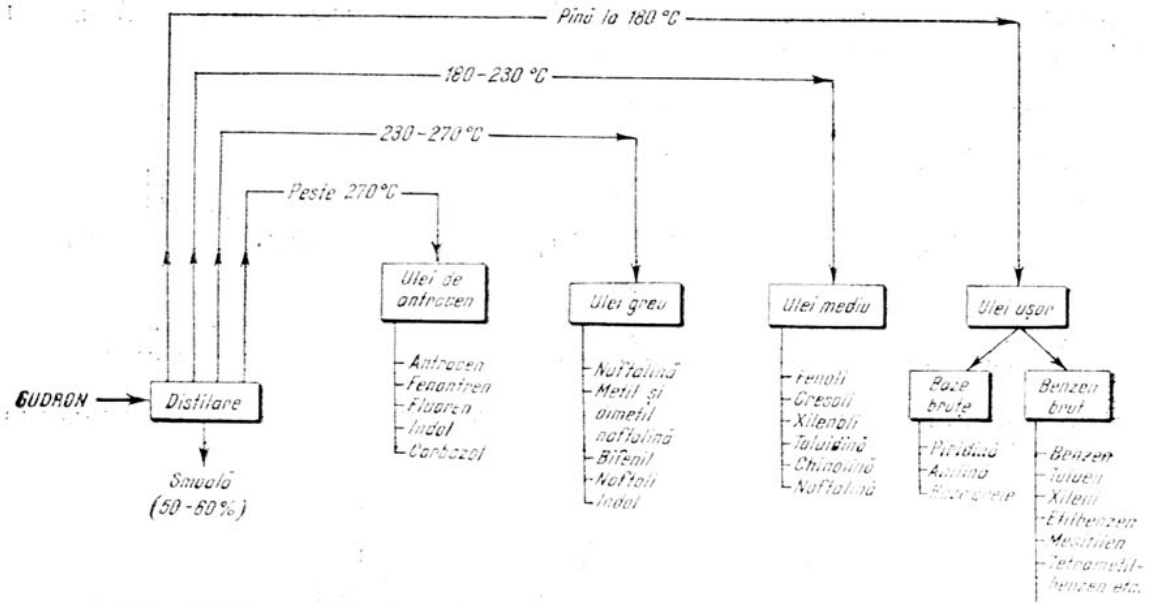


Fig. 53. Compoziția fracțiilor gudroanelor de la cocsificarea cărbunilor.

Gudroanele sînt lichide uleioase cu miros caracteristic care conțin peste 300 de compuși în majoritate aromatici, din care cauză sînt o materie valoroasă pentru industria chimică organică.

După separarea de apele amoniacale prin decantare, gudroanele sînt supuse unei prelucrări care constă în:

— deshidratare prin centrifugare și încălzire;

— distilare fracționată cu separare pe grupe de componenți;

— separarea componenților principali din fiecare fracțiune folosind pe lîngă metode fizice și metode chimice de separare.

Numărul de fracțiuni, cu temperaturile lor de distilare și principalii lor componenți sînt trecuți în schema din figura 53.

Cantitatea mare de hidrocarburi aromatice necesare industriei chimice și a industriilor înrudite nu mai putea fi asigurată de industria cocso-chimică și de aceea încă de acum circa 40 de ani cercetătorii au început să caute să obțină hidrocarburi aromatice și alte materii prime dintr-o sursă mult mai bogată — țițeiul.

2) *Izolarea din țiței.* În fracțiunea de benzină care distilă între 60 și 150°C se găsesc hidrocarburi aromatice ca benzenul, toluenul și xilenii în procente variabile, ce depind de natura țițeiului (10—15%), din care s-a obținut benzina. Hidrocarburile se pot extrage după procedeul chimistului român L a z ă r E d e l e a n u (1861—1914) cu ajutorul dioxidului de sulf lichid ca solvent selectiv. Pentru aceasta benzina se fracționează în fracțiuni înguste: fracția benzenică 60—85°C, fracția toluenică 85—115°C, fracția xilenică 115—160°C. Fiecare fracție se supune extracției separat cu dioxid de sulf, în care hidrocarburile aromatice sînt mult mai solubile decît alte hidrocarburi. Procesul are loc la — 30°C sau — 50°C cînd rezultă un rafinat și un extract aromatic din care se separă hidrocarburile aromatice prin distilare.

În afară de dioxidul de sulf se pot folosi și alți solvenți selectivi ca: acetona (pentru extracția benzenului), metil-etil-cetona (pentru extracția toluenului) și dietilcetona pentru extracția xilenilor).

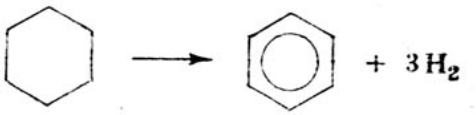
Procedeul E d e l e a n u a avut o deosebită importanță practică pînă la aplicarea industrială a procedeelor de reformare catalitică, care pot furniza hidrocarburi aromatice în cantități mult mai mari, necesare dezvoltării vertiginoase a industriei petrochimice.

3) Reformarea catalitică a benzinelor. Prin procesul de reformare catalitică se înțelege, transformarea, în prezența catalizatorilor, a hidrocarburilor parafinice, olefinice și naftenice conținute într-o benzină, în hidrocarburi aromatice. În acest proces se urmărește astăzi pe lîngă obținerea de benzine cu cifre octanice ridicate (98) și obținerea de hidrocarburi aromatice — materii prime petrochimice. De asemenea, rezultă cantități mari de hidrocarburi gazoase (C_1—C_5 și hidrogen) (100—200 m^3/t benzină).

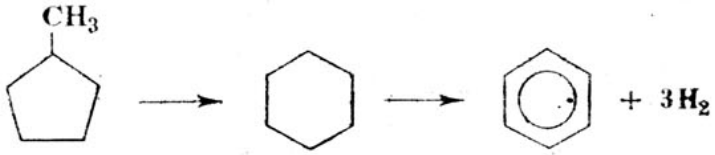
Reformarea catalitică se realizează la 450—520°C și 15—20 at în prezența catalizatorilor (Pt pe Al_2O_3) la un raport molar hidrogen: hidrocarburi de pînă la 10/1. După catalizatorul folosit procesul este numit și platformare.

În procesul de reformare catalitică au loc următoarele reacții:

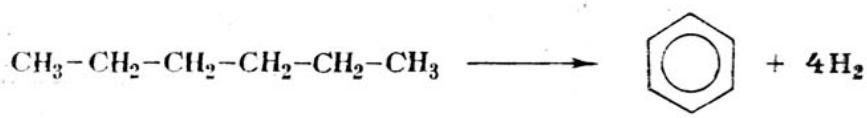
— *dehidrogenarea cicloparafinelor cu 6 atomi de carbon în ciclu,* de exemplu:



— *dehidroizomerizarea cicloparafinelor cu 5 atomi de carbon în ciclu și cu catenă laterală:*

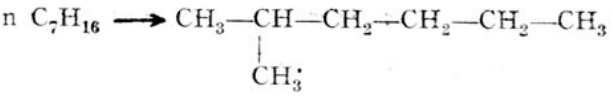


— *dehidrociclizarea parafinelor liniare*

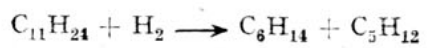


De la heptan se obține toluen iar de la octan, xileni și etilbenzen.

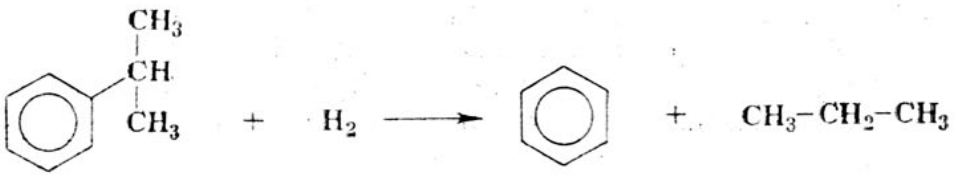
— *izomerizarea parafinelor liniare,* de exemplu:



— *hidrocracări,* de exemplu:



sau



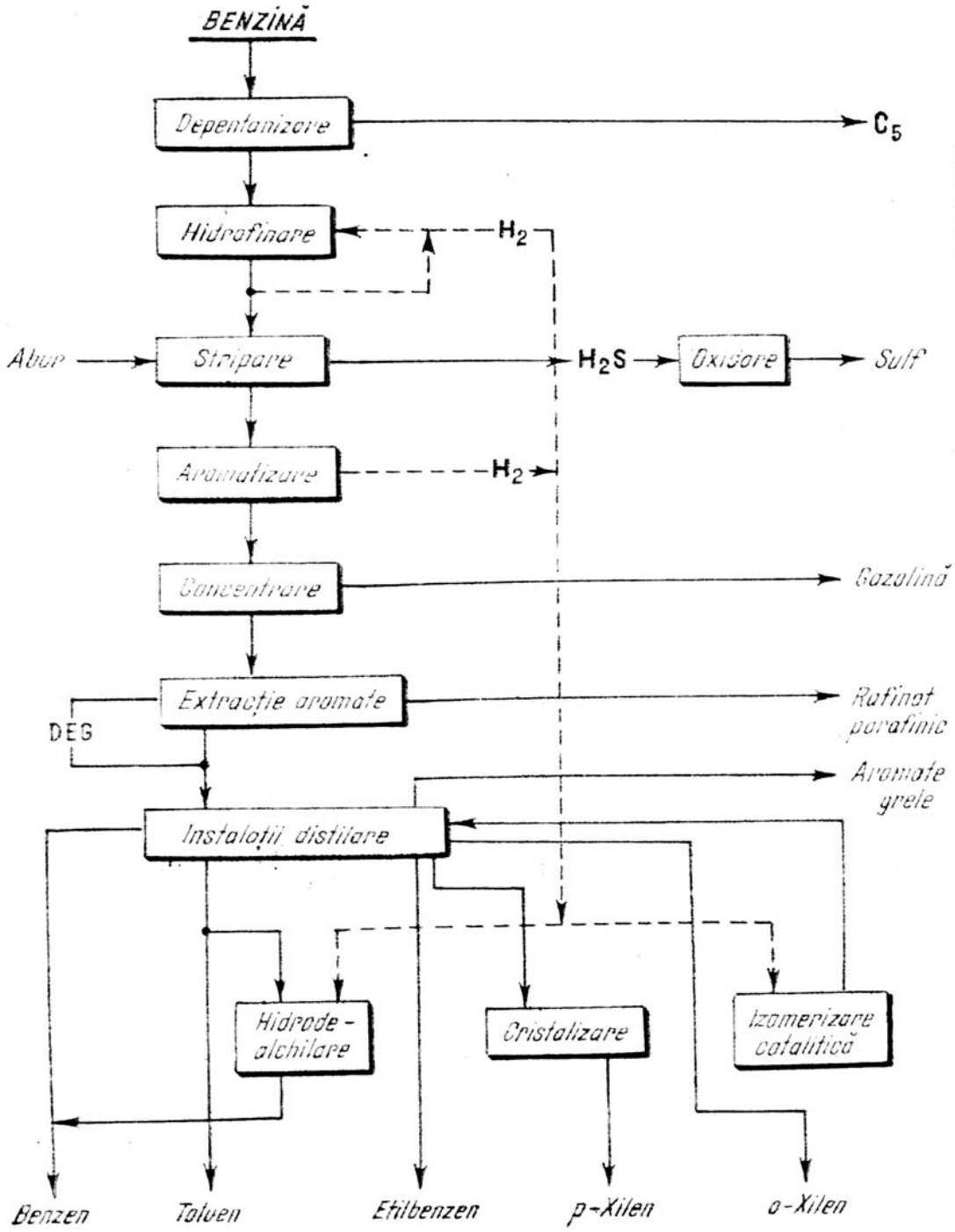


Fig. 54. Reformarea catalitică a benzinelor.

— *reacții de hidrogenare a olefinelor și de desulfurare* la 60—180°C. Din benzină sînt îndepărtate prin distilare hidrocarburile cu mai puțin de 6 atomi de carbon (depentenizare), care nu pot conduce la hidrocarburi aromatice (fig. 54). Benzina depentanizată este supusă hidrofinării (rafinării cu hidrogen) la 350°C folosind hidrogen rezultat la aromatizarea catalitică și catalizator de Co-Mo, în scopul transformării compușilor cu sulf în H_2S, a celor cu azot în NH_3 iar a celor cu oxigen în H_2O și a îndepărtării acestora.

Procesul de aromatizare are loc în reactoare cu pat fix de catalizator, la 500°C. Produsele de reacție se separă de hidrogen, hidrocarburi gazoase

și o fracție ușoară lichidă conținînd mai ales C_5 după care, dacă nu se folosesc ca benzină auto cu cifră octanică mare, sînt supuse unei fracționări pentru obținerea de concentrate de benzen, toluen și xileni (B.T.X.). Din acestea se extrag aromatele folosind dietilenglicolul ca solvent selectiv (în care nu se dizolvă, la 160—180°C și 7—8 at, alcanii). Din extractul aromatic se pot separa hidrocarburi aromatice prin dizolvarea dietilenglicolului în apă. După concentrarea soluțiilor apoase de dietilenglicol, acesta se recirculă. Prin distilarea concentratelor respective se separă benzen (T.f. 80,1°C) și toluen (T.f. 110,5°C). Separarea xilenilor izomeri între ei și a etilbenzenului este dificilă datorită temperaturilor lor de fierbere foarte apropiate. *o*-Xilenul se poate separa de restul componenților avînd temperatura de fierbere cea mai ridicată (*T.f.* 144, 4°C).

p-Xilenul (*T.f.* 138,4°C) se separă apoi prin cristalizare fracționată răcind la — 60°C, el avînd temperatura de topire cea mai ridicată, 13,2°C. Etilbenzenul (*T.f.* 136,2°C) se separă de *m*-xilen (*T.f.* 139,1°C) prin fracționare folosind coloane de distilare de mare eficacitate.

Hidrocarburile aromatice nu rezultă în proporția cerută de diferiți consumatori. Astfel de exemplu, una din benzinele rezultate la aromatizare are compoziția procentuală următoarea:

Benzen	7,6
Toluen	21,2
Xilen și etilbenzen	20,0
Hidrocarburi aromatice C_9 + ...	0,9
Hidrocarburi nearomatice	50,3

Toluenul rezultă în proporția cea mai mare, dar este mai puțin solicitat. De aceea, el este supus unei reacții de hidrodealchilare (într-o instalație la rafinăria din Grupul industrial de petrochimice Borzești) cu scopul trecerii în benzen, care are numeroase utilizări.

De asemenea, raportul diferiților izomeri ai xilenilor nu corespunde necesităților industriei chimice organice, într-un amestec rezultat la reformarea catalitică, ei se găsesc, de exemplu, în următoarele procente în greutate:

o-Xilen	24,2
m-Xilen	46,5
p-Xilen	17,7
Etilbenzen	11,6

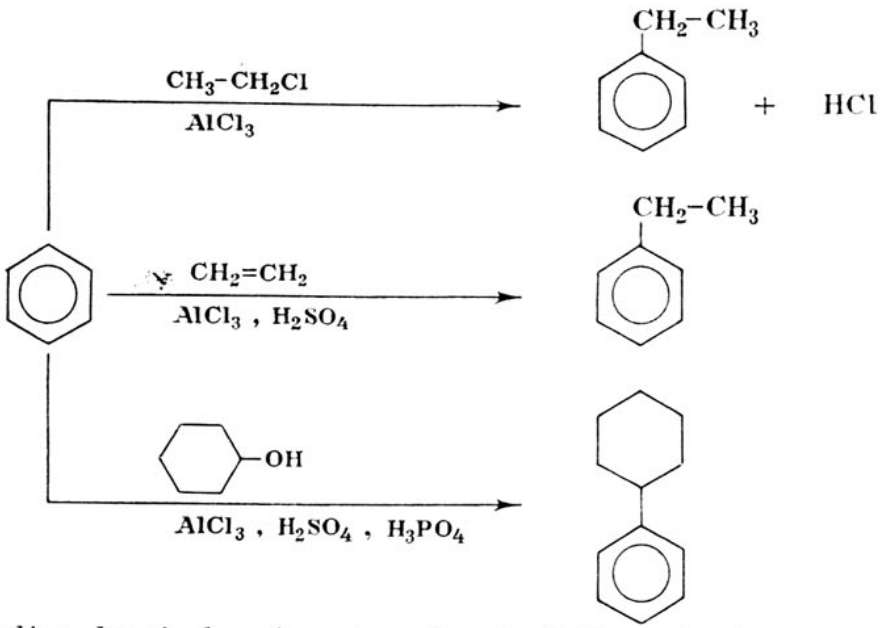
m-Xilenul rezultă în proporția cea mai mare și este cel mai puțin solicitat. De aceea este supus izomerizării catalitice la *p*-xilen. Izomerizarea se realizează în prezența unui catalizator de platformare (Pt/Al_2O_3) la 450—500°C și 15 at în prezența hidrogenului (într-o instalație la rafinăria Brazi). Rezultă un amestec de xileni în care *p*-xilenul (mult solicitat pentru fabricarea acidului tereftalic) reprezintă 21%. Din acest amestec prin cristali-

zare fracționată se separă 9—10% *p*-xilen (cca. 55% din *p*-xilenul rezultat), iar restul se recirculă.

Instalațiile de reformare catalitică au o importanță economică deosebită, deoarece asigură cu materii prime industria de sinteză organică și produc benzină auto cu cifră octanică ridicată.

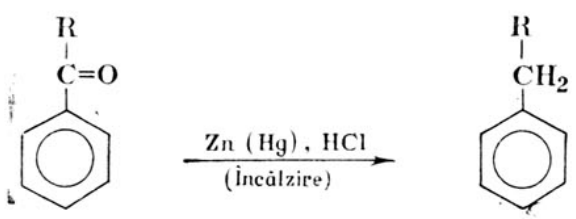
În țara noastră s-au construit instalații de reformare catalitică la rafinăriile de la Brazi (1 000 000 t/an), de la Orașul Gh. Gheorghiu-Dej (500 000 t/an) și de la Pitești 500 000 t/an.

4) Alchilarea. Reacția descoperită de F r i e d e l și C r a f t s (1877) care constă în introducerea unei grupe alchil în molecula unui compus organic a fost numită alchilare. Hidrocarburile aromatice se pot alchila folosind halogenuri de alchil, olefine, alcooli sau esteri în prezența unui mare număr de catalizatori ca: $AlCl_3$, $AlBr_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, BF_3, $TiCl_4$, H_2SO_4, H_3PO_4, HF etc. ca de exemplu:



5). Piroliza benzinelor. Amestecurile de hidrocarburi, saturate aciclice și ciclice, ce alcătuiesc benzinele cu interval de fierbere 40—275°C, sînt supuse reacției de piroliză la 810—850°C. Reacția are loc în prezența aburului, care micșorînd presiunea parțială a hidrocarburilor, preîntîmpină disocierea lor pînă la carbon (cu formare de cocs). Din reacție rezultă hidrocarburi gazoase din care se separă etena și propena și hidrocarburi lichide din care se separă hidrocarburi aromatice cu C_6-C_8 prin extracție cu N-metilpirolidonă. Din extractul aromatic se separă prin distilări fracționate benzenul, toluenul și xilenii.

6) Reducerea aldehidelor și cetonelor (C l e m m e n s e n). Prin tratarea compușilor carbonilici cu zinc amalgamat și acid clorhidric rezultă hidrocarburi, ca de exemplu:

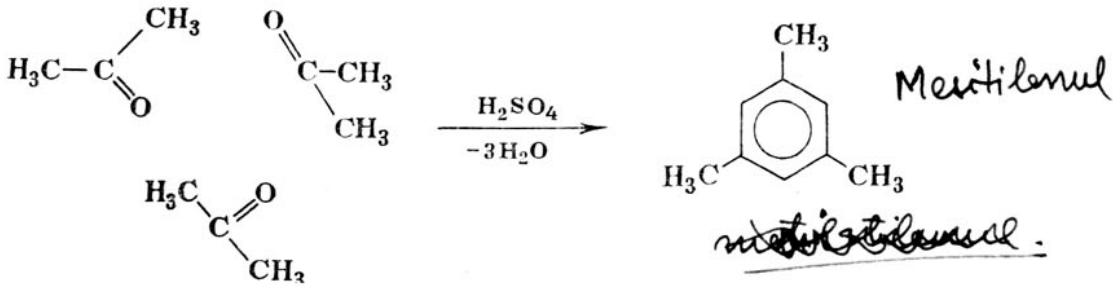


7) *Metoda* Würtz-Fittig. Prin încălzirea cu sodiu metalic a unei halogenuri de alchil și a unui derivat halogenat aromatic rezultă hidrocarburi aromatice mononucleare:

$$C_6H_5—Br + C_2H_5—Br + 2\,Na \longrightarrow C_6H_5—CH_2—CH_3 + 2\,\overset{\oplus\ \ominus}{Na}Br$$

Se formează întîi compusul organometalic, în acest caz fenilsodiu, care reacționează apoi cu derivatul halogenat alifatic.

8). *Sinteza inelului benzenic.* Unele hidrocarburi benzenice, cum este mesitilenul, se pot obține prin sinteza directă a inelului benzenic prin condensarea acetonei:



sau prin trimerizarea hidrocarburilor acetilenice (pag. 111).

6.8.3. Proprietăți fizice

Hidrocarburile aromatice mononucleare sînt în majoritate lichide, incolore cu temperaturi de fierbere cuprinse între 80 și 300°C (tabela 14), au un miros caracteristic și pătrunzător. Sînt insolubile în apă dar sînt solubile în solvenți organici ca alcooli, eteri, derivați halogenați etc.

TABELA 14

Constante fizice ale unor hidrocarburi aromatice mononucleare

Denumirea	*T.f.*, °C	*T.t.*, °C	d_4^{20}
Benzen	80	5,5	0,8790
Toluen	111	−95	0,8660
Etilbenzen	136	−94	0,8669
n-Propilbenzen	159	−99	0,8617
Izopropilbenzen (cumen)	152	−96	0,8620
o-Xilen	144	−25	0,8968
m-Xilen	139	−47	0,8811
p-Xilen	138	13	0,8541
Mesitilen (1,3,5-Trimetilbenzen)	165	−50	0,8634
Duren (1,2,4,5-Tetrametilbenzen)	191	80	

6.8.4. Caracterizări spectrale

Spectrele electronice de absorbție, relativ complicate, sînt formate din cîteva benzi în ultraviolet. Benzenul absoarbe la $\lambda = 184$ nm (banda E_1), 203,5 (banda E_2) și 254 (banda B, benzenoid). Caracteristică este banda B,

numită astfel pentru că nu se întîlnește la polienele conjugate, datorită tranziției unui electron din sistemul conjugat într-un orbital de antilegătură ($\pi \rightarrow \pi^*$).

În *IR* sînt prezente benzile de absorbție datorate vibrațiilor de valență ν_{C-H} în regiunea 3 100—3 000 cm^{-1}, și ν_{C-C} în regiunea 1 600—1450 cm^{-1} în funcție de poziția substituenților pe inelul benzenic. Banda datorată vibrației fundamentale, de deformație în afara planului, ν_{C-H}, apare la benzen la 671 cm^{-1}, iar la derivați substituiți ai benzenului la 1 000—680 cm^{-1}. Alte benzi, în special cele situate în regiunea 2 000—1 650, 1 225—950 și sub 900 cm^{-1}, pot da indicații asupra numărului și a poziției substituenților.

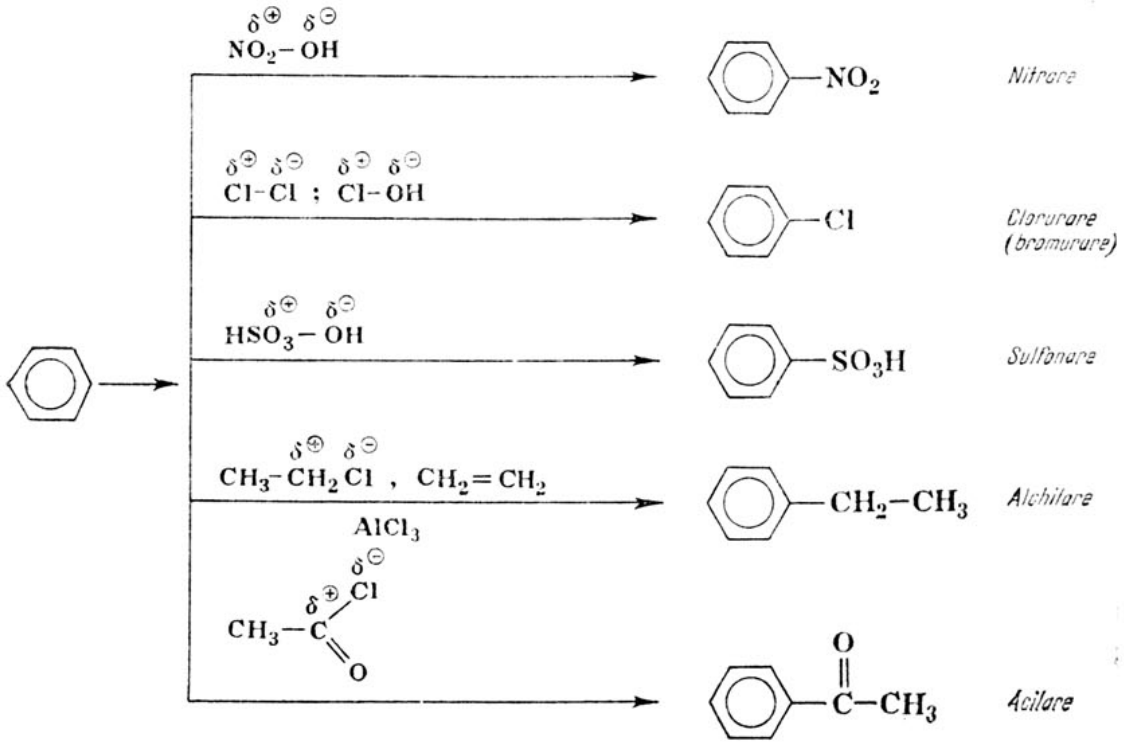
În spectrele *RMN* se observă că semnalele de rezonanță ale protonilor aromatici sînt situate în cîmp magnetic de intensitate mai mică față de semnalele corespunzătoare ale protonilor vinilici. Benzenul prezintă un singur semnal de absorbție la $\delta = 7{,}3$ ppm datorită celor 6 protoni echivalenți.

6.8.5. Proprietăți chimice

În seria hidrocarburilor aromatice mononucleare sînt frecvente reacțiile de substituție, de adiție, de oxidare și de formare de complecși cu transfer de sarcină.

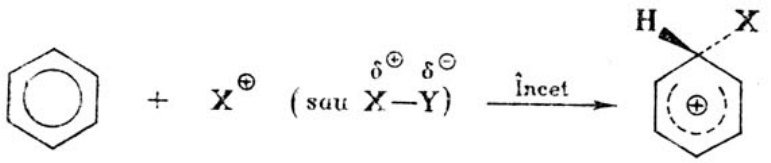
6.8.5.1. Reacții de substituție electrofilă

Reacțiile în care un atom de hidrogen sau o grupă funcțională dintr-un compus organic este înlocuită cu un alt atom sau grupă de atomi, sînt numite *reacții de substituție*. Compușii aromatici suferă reacții de substituție în urma atacului unor reactanți electrofili care pot fi un cation $X^{\oplus}$ sau o moleculă neutră polarizată $X^{\delta\oplus} - Y^{\delta\ominus}$.



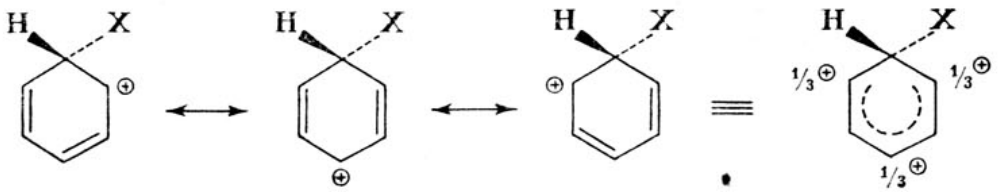
Unii reactanți au proprietăți electrofile iar alții capătă proprietăți electrofile sub influența solvenților sau catalizatorilor (acizi protonici puternici, H_2SO_4, H_3PO_4, $HClO_4$, HF sau acizi Lewis, $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 etc.).

Substituția electrofilă are loc în două faze. În prima fază, reactantul electrofil atacă nucleul aromatic.

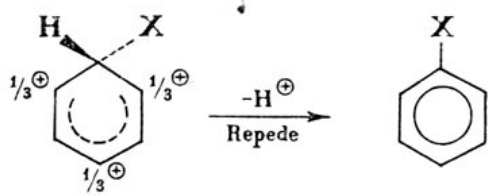


Cationul format are 4 electroni repartizați la 5 atomi de carbon, iar al șaselea atom de carbon este în stare de saturare, formînd legături hibride sp^3; ne mai avînd o structură aromatică este foarte instabil.

Cationul pentadienic rezultat poate fi reprezentat prin următoarele formule limită cu sarcinile parțiale în cele trei poziții



În faza a doua cationul intermediar pierde un proton și se restabilește structura aromatică:



Reacția de aromatizare (cu îndepărtarea protonului) din cationul intermediar are prioritate față de reacția aceluiași cation cu anionul $Y^{\ominus}$.

În cazul adiției heterolitice a reactantului $X^{\oplus}$ — $Y^{\ominus}$ la dubla legătură a alchenelor (pag. 99) carbocationul intermediar nu se stabilizează prin pierderea unui proton, ci prin formarea unei noi legături covalente cu anionul.

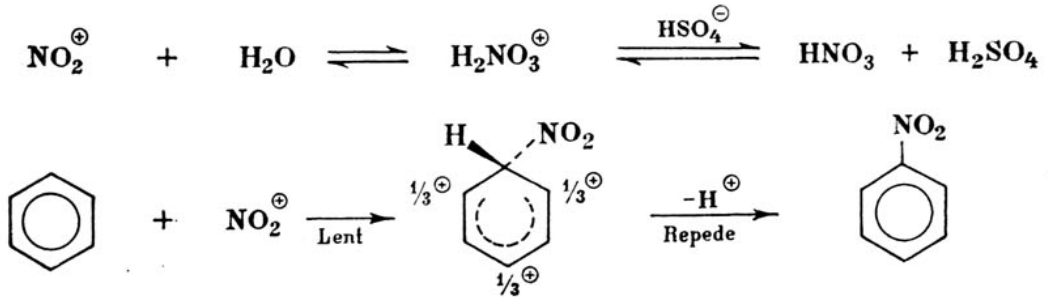
$$X—CH_2—\overset{\oplus}{C}H_2 + Y^{\ominus} \longrightarrow X—CH_2—CH_2Y$$

În continuare vor fi date exemple de substituție electrofilă a hidrocarburilor aromatice.

Nitrarea. Agentul de nitrare electrofil care ia naștere dintr-un amestec anhidru de acid azotic și acid sulfuric este cationul de nitroniu $NO_2^{\oplus}$,

$$HNO_3 + 2\,H_2SO_4 \overset{\text{Lent}}{\rightleftharpoons} NO_2^{\oplus} + H_3O^{\oplus} + 2\,HSO_4^{\ominus}$$

Prezența apei favorizează retrogradarea ionului nitroniu și de aceea trebuie evitată:

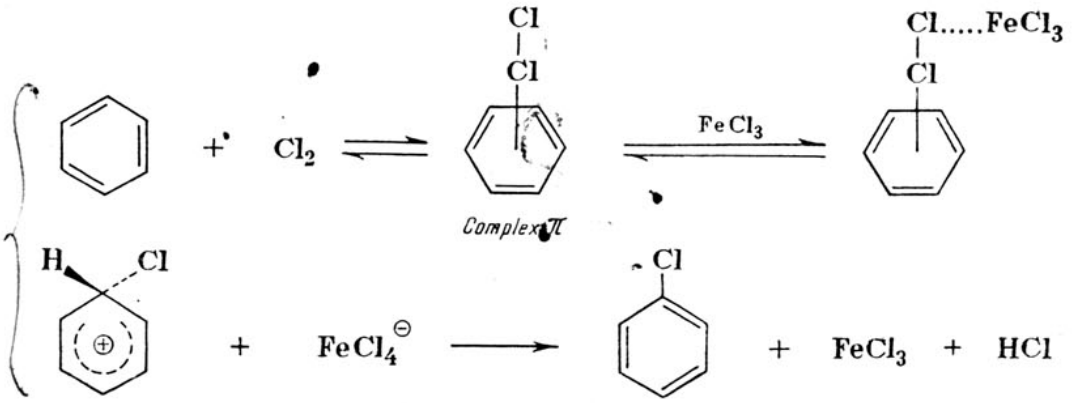


Halogenarea. Pentru inițierea reacției de substituție electrofilă se folosesc catalizatori atrăgători de electroni ca $FeBr_3$, $FeCl_3$ sau $AlCl_3$ care polarizează legătura halogen—halogen favorizînd scindarea ei heterolitică.

$$Cl_2 + FeCl_3 \rightleftharpoons \overset{\delta\oplus\ \ \delta\ominus}{Cl—Cl} \ldots FeCl_3$$

Halogenii formează cu hidrocarburile aromatice complecși cu transfer de sarcină, complecși π, (pag. 150) ceea ce determină o apropiere a reactanților favorizînd reacția de substituție.

Schematic reacția de clorurare a benzenului poate fi redată astfel:



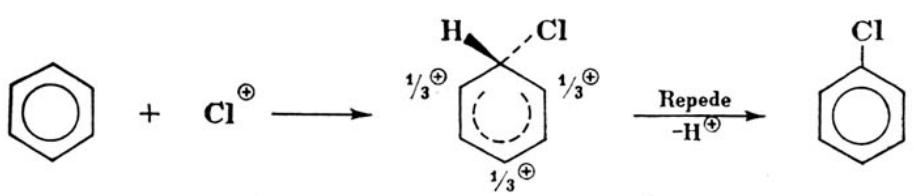
Reacția de halogenare prin substituție electrofilă se realizează în absența luminii care ar favoriza scindarea homolitică a moleculei de halogen, și ar transforma substituția în adiție.

Pentru substituție cu halogen se pot folosi și acizii hipocloros sau hipobromos, în mediu puternic acid.

Etapa determinată de viteză este formarea ionului $Cl^{\oplus}$ sau $Br^{\oplus}$.

$$HClO + H^{\oplus} \overset{\text{Repede}}{\rightleftharpoons} \overset{\oplus}{\underset{\ddot{H}}{HOCl}} \overset{\text{Încet}}{\rightleftharpoons} Cl^{\oplus} + H_2O$$

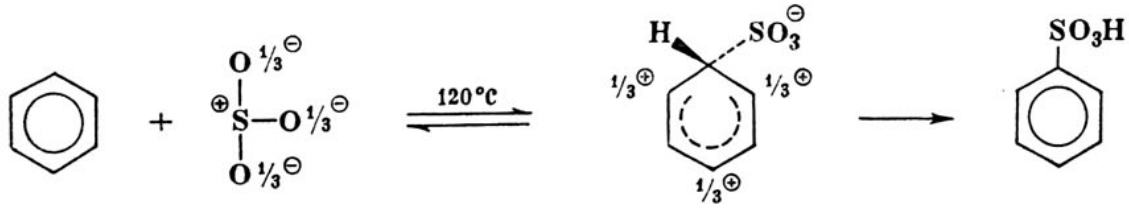
Ionul pozitiv $Cl^{\oplus}$, puternic electrofil, atacă nucleul aromatic.



Sulfonarea. Substituția hidrogenului de pe nucleele aromatice cu grupa sulfonică (— SO_3H) se realizează cu SO_3 (sub formă de complex cu piridină) sau cu acid sulfuric concentrat sau fumans la încălzire. Și în ultimul caz se consideră că agentul de sulfonare este tot SO_3 care se formează în mediul de reacție.

$$2\,H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3 + H_3O^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}$$

Molecula de anhidridă sulfurică, deși neutră, conține un atom de sulf puternic electrofil, care atacă nucleul aromatic:



Alchilarea. Reacția derivaților halogenați cu hidrocarburile aromatice în prezența acizilor L e w i s , are loc prin atacul electrofil al ionului de carboniu ce ia naștere la complexarea derivatului halogenat cu catalizatorul — asupra hidrocarburii aromatice. De exemplu:

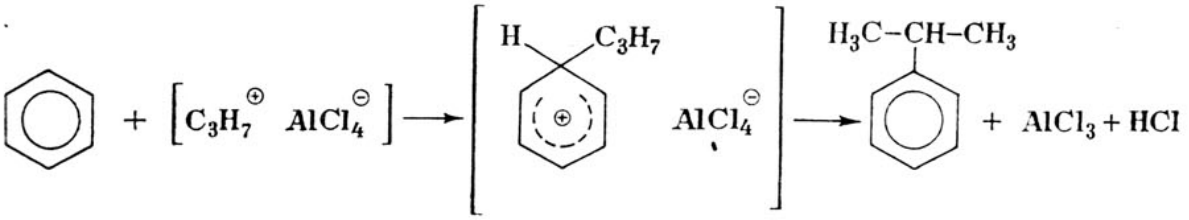
$$CH_3—CH_2—CH_2Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons [CH_3—CH_2—\overset{\oplus}{C}H_2\,AlCl_4^{\ominus}]$$

Cei doi ioni rămîn uniți printr-o atracție electrostatică sub forma unei perechi de ioni care se găsește într-o cușcă de solvent nepolar ce nu solvatează ionii.

Formarea ionilor de carboniu poate fi urmată și de transpoziția lor prin transferul intramolecular al unui ion de hidrură.

$$CH_3—CH_2—\overset{\oplus}{C}H_2 \rightleftharpoons CH_3—\overset{\oplus}{C}H—CH_3$$

Aceasta explică pentru ce la alchilarea benzenului cu 1-clorpropan rezultă izopropilbenzen.



Stabilitatea carbocationilor intermediari crește de la cei primari la cei terțiari ca de exemplu:

$$CH_3—CH_2—CH_2—\overset{\oplus}{C}H_2 < CH_3—CH_2—\overset{\oplus}{C}H—CH_3 < (CH_3—)_3\overset{\oplus}{C}$$

La alchilarea cu olefine, carbocationii se formează prin protonarea olefinelor, cu ajutorul catalizatorilor, acizi B r ö n s t e d sau acizi L e w i s, în prezența apei. De exemplu $[H^{\oplus}AlCl_3OH^{\ominus}]$.

$$CH_3—CH=CH_2 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3—CH_2—\overset{\oplus}{C}H \rightleftharpoons CH_3—\overset{\oplus}{C}H—CH_3$$

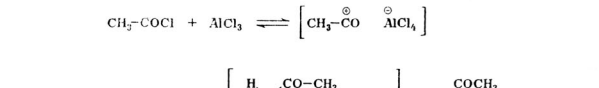
Alchilarea hidrocarburilor aromatice cu alcooli se realizează în prezența de acizi Brönsted ca acidul sulfuric și acidul fosforic. Și în acest caz se formează ioni de carboniu care se pot izomeriza, și care atacă electrofil hidrocarbura aromatică.

$$C_3H_7CH + H_2SO_4 \longrightarrow C_3H_7{-}O{-}SO_2OH + H_2O$$

$$C_3H_7{-}O{-}SO_2OH \longrightarrow C_3H_7^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}$$

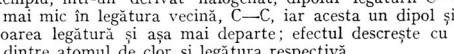
Acilarea. Prin reacția de acilare, un atom de hidrogen al unui nucleu aromatic este substituit cu grupa acil R—CO. Ca agenți de acilare se folosesc clorurile acizilor, R—COCl și anhidridele acizilor, $(RCO)_2O$, iar drept catalizator, $AlCl_3$. Agentul electrofil este cationul de aciliu produs intermediar (asemănător ca la alchilare).

$$CH_3{-}COCl + AlCl_3 \rightleftharpoons \left[CH_3{-}\overset{\oplus}{C}O \quad \overset{\ominus}{A}lCl_4\right]$$



Efectul substituenților asupra reactivității și orientării în substituția electrofilă saromatică. Prezența unor atomi într-o moleculă poate determina deplasarea electronilor σ printr-un mecanism de inducție electrostatică. Acest fenomen este numit *efect inductiv* și se notează cu $\dot{I}$. Cînd deplasarea electronilor σ este permanentă, efectul inductiv este numit static ($\dot{I}_s$). Cînd deplasarea este temporară, sub influența mediului extern, efectul inductiv este numit dinamic ($\dot{I}_d$).

De exemplu, într-un derivat halogenat, dipolul legăturii C—X induce un dipol mai mic în legătura vecină, C—C, iar acesta un dipol și mai mic în următoarea legătură și așa mai departe; efectul descrește cu creșterea distanței dintre atomul de clor și legătura respectivă.



Atomii sau grupele de atomi pot produce o respingere a electronilor din legăturile σ, efectul inductiv notîndu-se cu $+\dot{I}$ sau o atragere a electronilor efectul inductiv notîndu-se cu $-\dot{I}$. Efectul $+\dot{I}$ sau $-\dot{I}$ al unui atom se ia în considerație în raport cu hidrogenul.

Efectul atrăgător de electroni al unui atom crește cu creșterea numărului grupei sistemului periodic din care el face parte și scade cu creșterea numărului perioadei.

$$-CH_3 < -NH_2 < -OH < -F$$

$$-F > -Cl > -Br > -I$$

Următorii atomi sau grupe de atomi sînt respingătoare de electroni, au efect $+ \dot{I}$.

$$-O^{\ominus} > -S^{\ominus} > -Se^{\ominus}$$

$$-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2(CH_3) > -CH_3$$

iar atomii următori sau grupe de atomi au efect $-\dot{I}$:

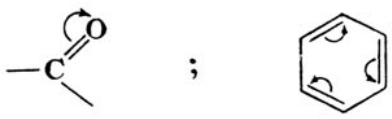
$$-\overset{\oplus}{O}R_2 > -\overset{\oplus}{N}R_3; \quad =\overset{\oplus}{N}R_2 > -\overset{\oplus}{N}R_3; \quad -F > -OR; \quad -F > -Cl; \quad -OR > -SR;$$

$$\equiv N > =NR > -NR_2; \quad -C\equiv CR > -CR=CR_2 > -CH_2-CR_3;$$

Deplasarea electronilor π ai unei molecule în starea fundamentală sub acțiunea unui atom, a interacției dintre electronii π sau dintre electroni π și n a fost numită *efect electromer* sau *de conjugare* și notat cu E.

Cînd deplasarea electronilor π este permanentă *efectul electromer* este numit *static* (sau *mezomer*, E_s) iar cînd deplasarea electronilor π este temporară, sub influența factorilor externi (cîmp electric produs de reactanți, solvenți etc.) *efectul electromer* este numit *dinamic* (E_d).

Deplasările electronilor π se reprezintă cu ajutorul unor săgeți curbe



Următorii atomi sau grupe de atomi au un efect $+ E$,

$$\overset{\ominus}{O} > -OR > \overset{\oplus}{O}R_2,$$

$$\overset{\ominus}{S} > SR > \overset{\oplus}{S}R_2;$$

$$-F > -Cl > -Br > -I;$$

iar următorii au efect $-E$:

$$=\overset{\oplus}{N}R_2 > =NR;$$

$$=O > =NR > =CR_2;$$

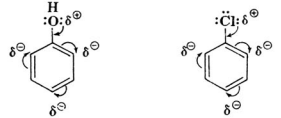
$$=S > =O;$$

$$\equiv N > \equiv CR.$$

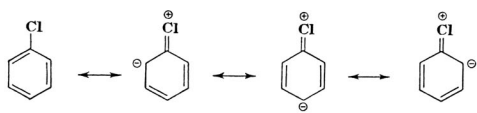
Unii substituenți (atomi sau grupe de atomi) de exemplu de pe un nucleu aromatic pot exercita simultan cele două efecte $\dot{I}$ și E, acțiunea lor însumîndu-se. S-a constatat însă experimental că dacă un substituent exercită simultan cele două efecte, efectul electromer este predominant față de cel inductiv.

La substituția electrofilă a nucleului aromatic (al benzenului) primul substituent poate ocupa oricare din cele șase poziții întrucît acestea sînt echivalente. Al doilea substituent ocupă însă o anumită poziție, care depinde de natura substituentului preexistent, de efectul $+ E$ sau $- E$ și $+ \dot{I}$ sau $- \dot{I}$ pe care el îl exercită.

Substituenții de ordinul I (—N<, —ÖH, —ÖR, Ẍ (halogen), CH_3, —$O^{\ominus}$) *orientează substituția electrofilă ulterioară în pozițiile orto și para* datorită efectului lor + *E*. Acești substituenți cu excepția grupelor alchil, au cîte o pereche de electroni neparticipanți la atomul prin care se leagă direct de nucleul aromatic. Perechea de electroni neparticipanți intră în conjugare cu electronii π ai nucleului aromatic, provocînd o creștere relativă a densității de electroni în pozițiile *orto* și *para* ca de exemplu:



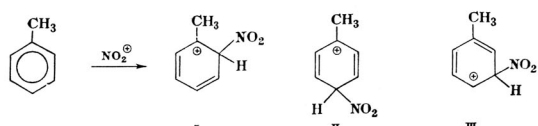
Aceasta se poate reprezenta și prin structuri electronice limită ca de exemplu:



Toți reactanții electrofili se vor orienta spre pozițiile *orto* și *para* cu densitate de electroni ridicată, izomerii *meta* obținîndu-se în cantitate mică.

Substituenții de ordinul I, cu excepția halogenilor, activează nucleul benzenic încît reacțiile de substituție decurg cu viteză mai mare decît în nucleul benzenic nesubstituit.

Grupele alchil, respingătoare de electroni, exercită un efect + *I*, mărind densitatea electronică la atomul de carbon de care sînt legate așa fel că la un atac electrofil, acesta poate stabiliza o sarcină pozitivă.

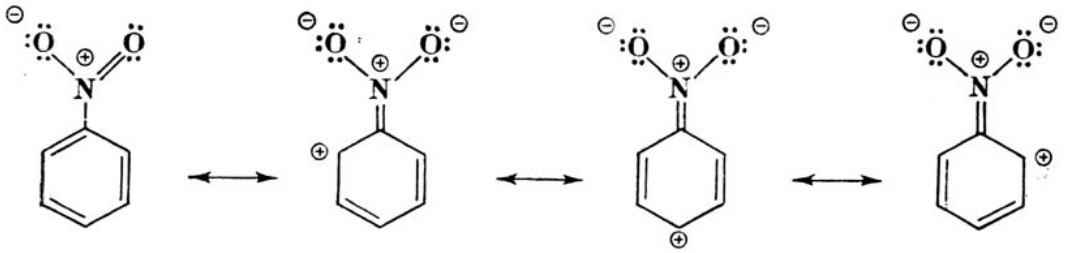


I II III

În structura III, nestabilizîndu-se o sarcină pozitivă la atomul de carbon legat de gruparea metil nu este favorizată substituția.

Substituenți de ordinul II, (—NO_2, —CN, —C(=O)<, —SO_3H, —N<) *exercită un efect — E*, ce dezactivează nucleul benzenic, pentru reacție fiind necesare condiții mai energice și micșorează densitatea electronică în pozițiile

orto și *para*; De aceea noii *substituenți electrofili sînt orientați în poziție meta* (3,5).



La nitrarea nitrobenzenului rezultă 6,4% *o*-dinitrobenzen, 0,3% *p*-dinitrobenzen și 93,3% *m*-dinitrobenzen.

Dacă reactanții sînt nucleofili, ei ocupă pozițiile *orto* și *para*.

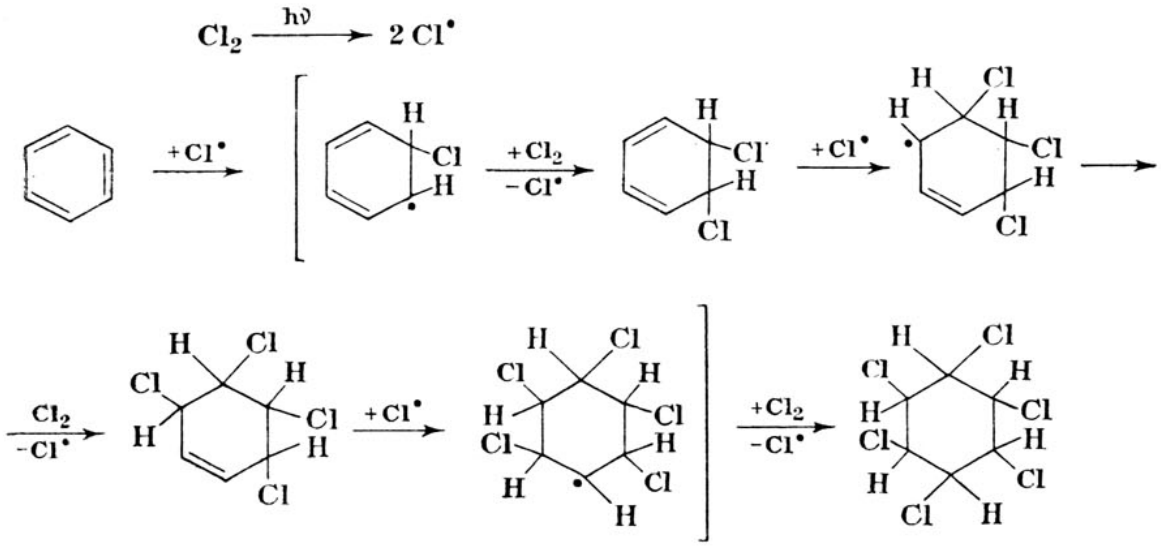
6.8.5.2. Reacții de adiție

Adiția hidrogenului. Benzenul adiționează hidrogen cu formare de ciclohexan la temperatura de 170—200°C în prezența catalizatorului de nichel.

Reacția este reversibilă. La temperaturi mai ridicate are loc reacția inversă de dehidrogenare (pag. 80).

Adiția halogenilor. Clorul poate fi adiționat sub acțiunea luminii, la cald și în absența catalizatorilor. Se formează hexaclorciclohexan, care este folosit ca insecticid.

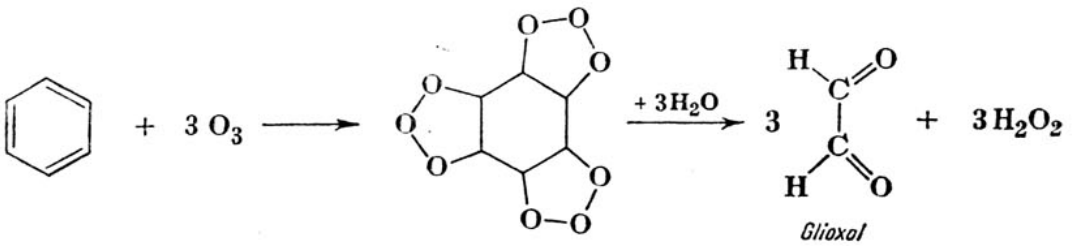
Sub acțiunea radiațiilor ultraviolete, molecula de clor se scindează în atomi de clor activi, care se adiționează la benzen în trepte după următorul mecanism radicalic:



În funcție de poziție, axială sau ecuatorială pe care o au atomii de clor există opt izomeri cu proprietăți diferite.

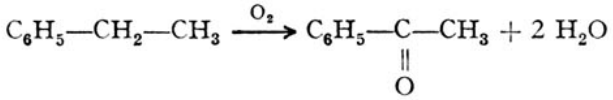
Bromul se adiționează în aceleași condiții.

Adiția ozonului. Ozonul se adiționează la benzen, formînd o triozonidă, explozivă care în prezența apei se descompune în glioxal și apă oxigenată.

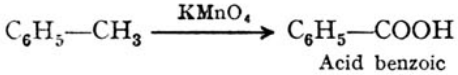


6.8.5.3. Reacții de oxidare

Prin barbotare de aer la 100°C în prezența sărurilor de cobalt sau mangan, hidrocarburile aromatice mononucleare se oxidează la atomul de carbon vecin nucleului benzenic cu formare de cetone.

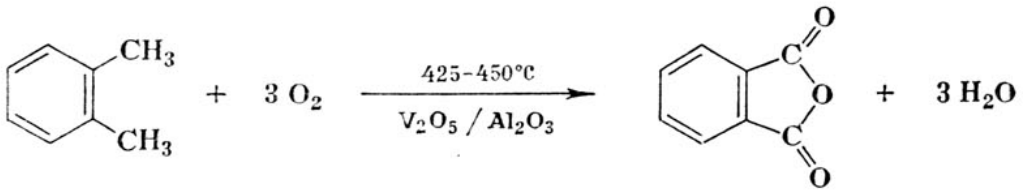


Cu permanganatul de potasiu în mediu acid toluenul este oxidat pînă la acid benzoic.

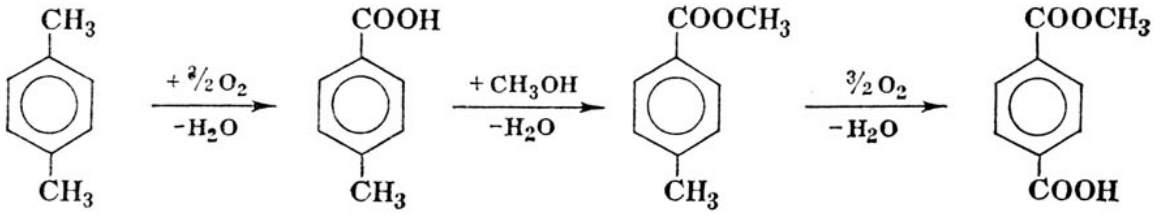


Izomerii xilenului pot fi oxidați la acizi aromatici dicarboxilici corespunzători.

o-Xilenul se oxidează cu aer la 425—450°C la anhidridă ftalică.



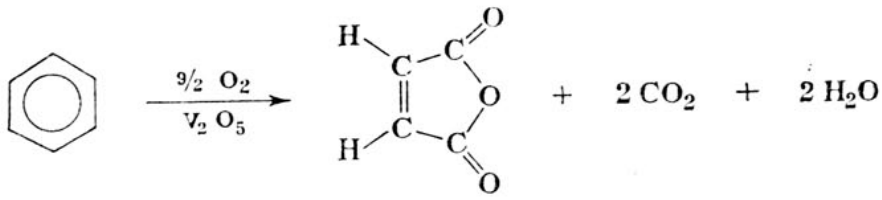
m-Xilenul poate fi oxidat la acid izoftalic, dar acesta nu are utilizări importante. *p*-Xilenul se oxidează cu aer la acid tereftalic, în două etape. În prima etapă se realizează oxidarea la acid *p*-toluic care se esterifică pentru a ușura oxidarea la etapa a doua:



Formarea de anhidridă este posibilă numai la acidul ftalic, datorită apropierii celor două grupe carboxilice, care permite închiderea unui ciclu stabil de 5 atomi și nu este posibilă la acizii izoftalic și tereftalic.

Aceste reacții pun în evidență stabilitatea ridicată a inelului aromatic la oxidare.

La temperaturi ridicate (450°C) și în prezența catalizatorului V_2O_5, benzenul poate fi însă oxidat cu oxigen molecular cu producere de anhidridă maleică:



6.8.6. Reprezentanți

În tabelul 14 sînt trecute hidrocarburile aromatice, mononucleare izolate din benzină sau din gudroanele uzinelor cocsochimice.

Pentru industria organică de sinteză o importanță deosebită prezintă benzenul, toluenul, cei trei xileni, etilbenzenul și izopropilbenzenul.

Benzenul C_6H_6 constituie materia primă pentru produse importante ca fenolul, stirenul, α-metilstirenul, anilina, insecticide clorurate și medicamente.

Toluenul $C_6H_5—CH_3$ este folosit ca materie primă pentru obținerea unor produse de tonaj mai mic ca trinitrotoluenul, aldehida benzoică, acidul benzoic, clorura de benzil. O cantitate mare de toluen este transformată în benzen prin hidrodealchilare (pag. 129).

o-, m-, și p-Xilenul $C_6H_4(CH_3)_2$, izomeri ce se separă din produsele reformării catalitice (pag. 129) sau ale pirolizei (pag. 130) sînt supuși oxidării.

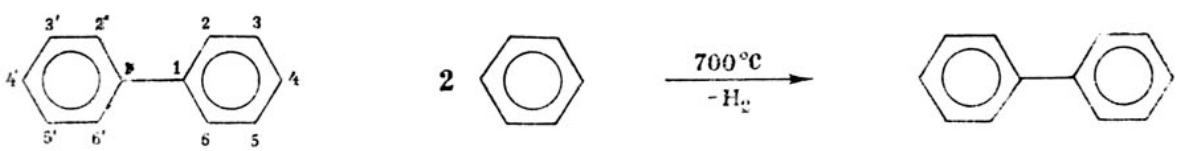
o-Xilenul servește în special la obținerea anhidridei ftalice. Prin oxidare, *p*-xilenul trece în acid tereftalic, ce se folosește la fabricarea de fibre poliesterice.

Etilbenzenul, $C_6H_5—CH_2—CH_3$, este obținut prin reformarea catalitică sau prin alchilarea benzenului cu etena; este folosit la obținerea stirenului și în cantități mici a acetofenonei.

Izopropilbenzenul sau cumenul, $C_6H_5—CH(CH_3)_2$, se obține prin alchilarea benzenului cu propenă, printr-o reacție Friedel-Crafts; este materia primă pentru fabricarea α-metilstirenului și a fenolului (pag. 196).

6.9. HIDROCARBURI AROMATICE POLINUCLEARE CU NUCLEE IZOLATE

Bifenilul sau **difenilul,** $C_6H_5—C_6H_5$, se găsește în cantități mici în uleiu greu rezultat la distilarea gudroanelor de cocserie. Se obține din benzen prin dehidrogenare.



Din această reacție rezultă ca produși secundari terfenilul, $C_6H_5—C_6H_4—C_6H_5$ și alți compuși similari.

Bifenilul (*T.t.* 70°C) avînd caracter aromatic dă reacții de substituție electrofilă. Primul substituent intră în cea mai mare parte în poziția *4* și într-o măsură mai mică în poziția *2*. Bifenilul se comportă ca benzenul substituit cu un substituent de ordinul I (fenilul).

Avînd o stabilitate mare la încălzire bifenilul este folosit, împreună cu difenileterul, ca agent termic (transportor de căldură în industria chimică).

Fenilmetanii: **Difenilmetanul** $C_6H_5—CH_2—C_6H_5$ și **trifenilmetanul** $(C_6H_5)_3CH$, se pot obține printr-o reacție Friedel-Crafts, folosind benzenul și clorura de metilen, respectiv cloroformul.

$$2C_6H_6 + CH_2Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5—CH_2—C_6H_5 + 2\,HCl$$

$$3\,C_6H_6 + CHCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_3CH + 3\,HCl$$

Difenil- și trifenilmetanul intră în structura unor coloranți importanți.

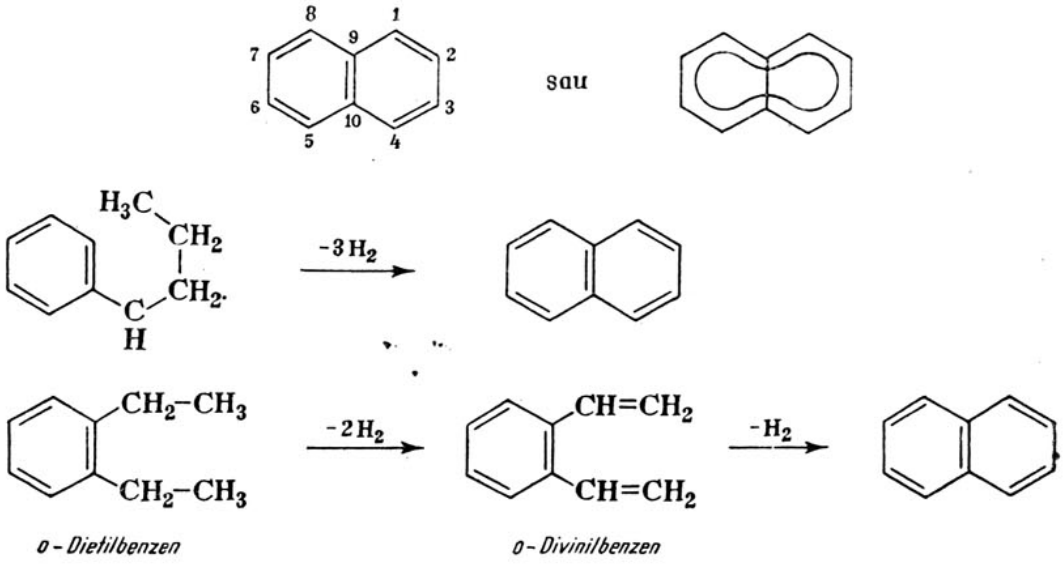
6.10. HIDROCARBURI AROMATICE CU NUCLEE CONDENSATE

Un sistem policiclic se numește *ortocondensat* cînd doi atomi de carbon vecini sînt comuni pentru două cicluri adiacente și *pericondensat* cînd un atom de carbon face parte din trei cicluri.

Numele hidrocarburilor policiclice cu număr maxim de duble legături în afară de naftalină se termină în *en*.

6.10.1. Naftalina

Naftalina $C_{10}H_8$ se găsește în uleiurile medii de la distilarea gudroanelor uzinelor cocso-chimice și în fracțiile medii de țiței. Ea poate fi obținută prin dehidrogenarea catalitică (dehidrociclizarea) butilbenzenului sau a *o*-dietilbenzenului:



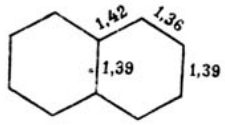
Sinteza naftalinei pe aceste căi este o dovadă pentru structura ei.

Poziţiile substituenţilor de pe molecula naftalinei sînt precizate prin cifre sau literele alfabetului grecesc α şi β.

Privind formula de structură a naftalinei se observă că poziţiile *1*, *4*, *5*, *8* (poziţii α) sînt echivalente că de asemenea poziţiile *2*, *3*, *6*, *7* (poziţii β) sînt echivalente.

Energia de conjugare a naftalinei de 61 kcal/mol, mai mică decît dublul energiei de conjugare a benzenului (72 kcal/mol), explică caracterul mai puţin aromatic decît al benzenului. Molecula sa este plană datorită hibridizării sp^2 a atomilor de carbon; cei 10 electroni π, din orbitali p nehibridizaţi sînt repartizaţi simetric în cele două nuclee, care conform regulei lui H ü c k e l ($n = 2$) îi conferă caracter aromatic.

Legăturile carbon-carbon din molecula naftalinei nu sînt echivalente avînd lungimi de la 1,36 la 1,42 Å ceea ce arată, de asemenea, un caracter



mai puţin aromatic decît al benzenului corespunzător unui ordin de legătură mai ridicat.

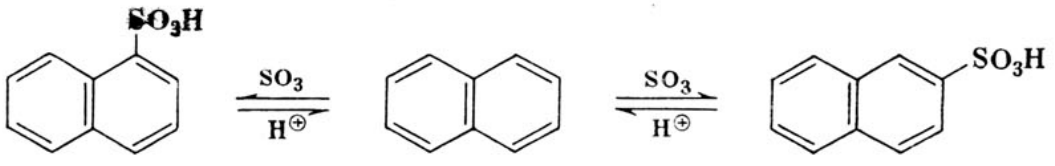
Proprietăţi fizice

Naftalina este o substanţă de culoare albă, cristalină cu *T.t.* 80°C şi cu miros caracteristic. Sublimează uşor. Este solubilă în solvenţi organici.

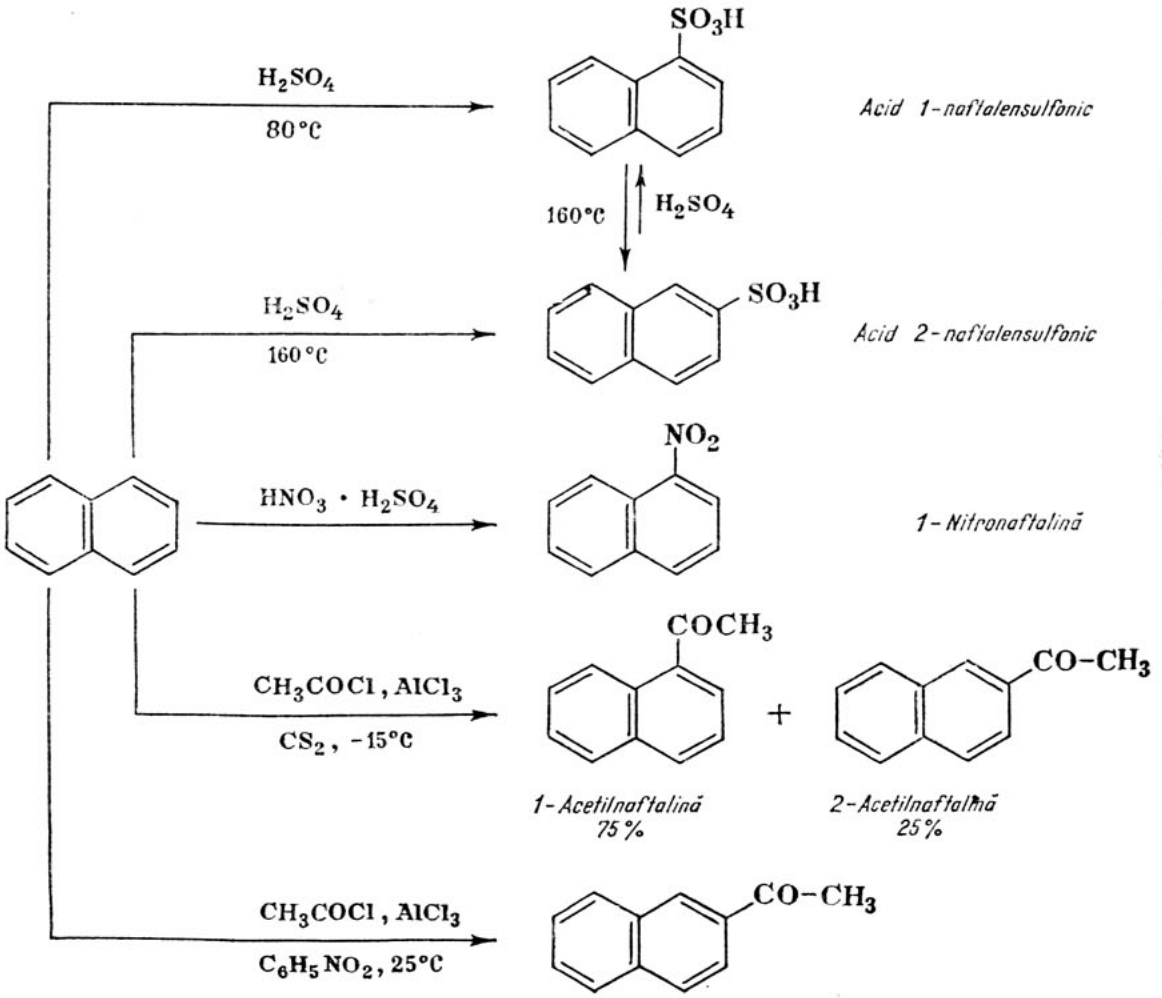
Proprietăţi chimice

1) Reacţii de substituţie. Datorită caracterului aromatic, naftalina suferă reacţii de substituţie electrofilă similar cu benzenul. Poziţiile α sînt cele mai reactive; în anumite condiţii, substituţia poate fi orientată şi în poziţiile β.

La 80°C sulfonarea naftalinei decurge în principal în α în timp ce la 160°C, ea se produce cu precădere în β. La 160°C, în prezenţă de acid sulfuric se produce trecerea izomerului α în β, datorită faptului că sulfonarea este reversibilă (pag. 135).

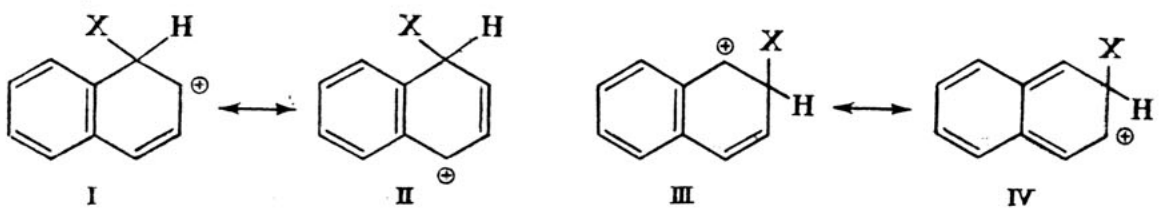


Izomerul α se formează repede şi desulfonează repede în timp ce izomerul β se formează lent şi se desulfonează lent.



La acetilarea naftalinei cu clorură de acetil în mediu de sulfură de carbon se formează ambii izomeri, în timp ce în nitrobenzen se obține preponderent 2-acetilnaftalină.

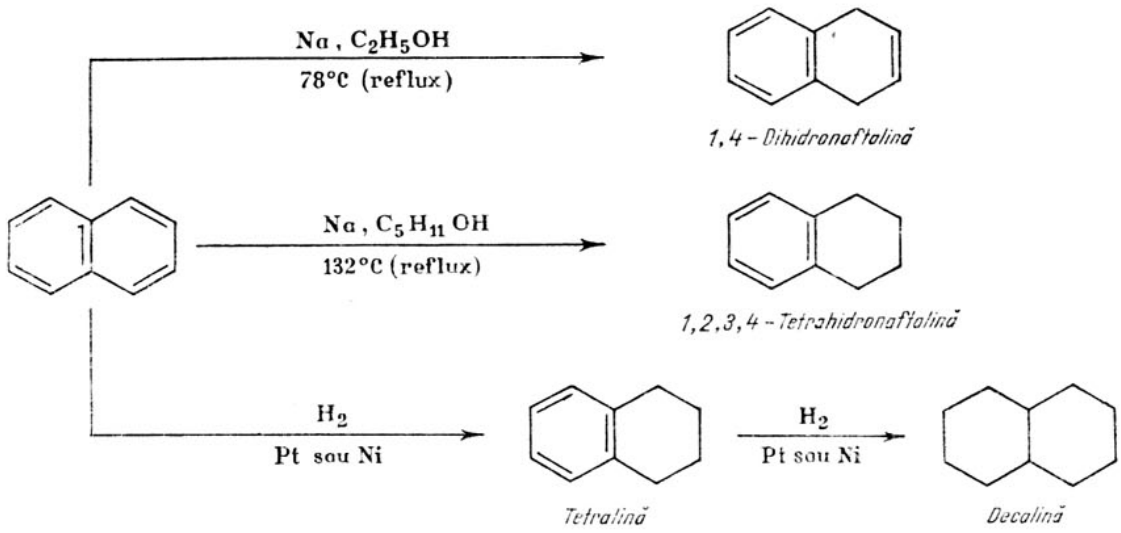
Stabilitatea cationilor intermediari care se pot forma la substituția în cele două poziții explică formarea mai ușoară a α-izomerilor:



La intermediarii I și II se poate localiza sarcina pozitivă în două poziții diferite cu păstrarea unui inel aromatic, în timp ce la intermediarii III și IV aceeași sarcină pozitivă nu poate fi localizată în două poziții diferite, fără a desființa caracterul aromatic al ambelor nuclee. Structurile aromatice I și II fiind mai stabile decît structura nearomatică IV, atacul electrofil are loc preferențial în poziția α.

2) Reacții de adiție. Naftalina adiționează ușor doi atomi de hidrogen prin simplă tratare cu sodiu metalic în etanol, trecînd în 1,4-dihidronaftalină,

cu desființarea stării aromatice numai în unul din inele. Folosind alcoolul izoamilic la reflux, în locul etanolului, se obține tetralina:

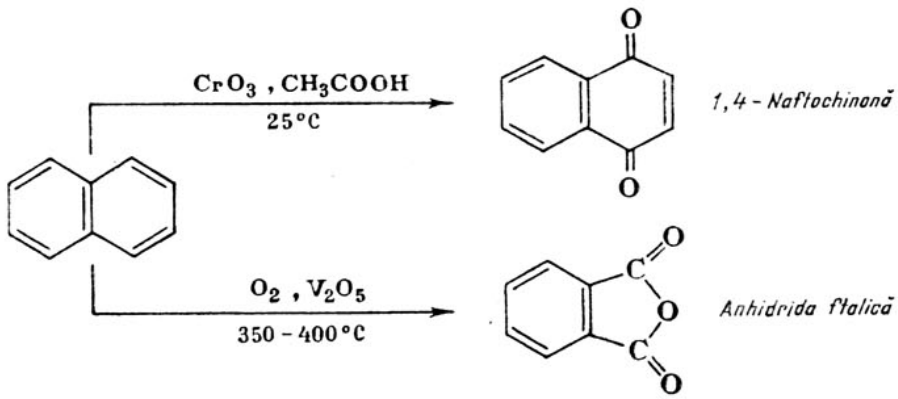


Prin hidrogenare catalitică (folosind nichelul catalizator) cu hidrogen sub presiune se desființează starea aromatică și din al doilea nucleu, naftalina trecînd succesiv în tetrahidronaftalină *(tetralină)* și decahidronaftalină *(decalină)*; aceste hidrocarburi se folosesc ca solvenți.

În lipsa catalizatorilor și sub acțiunea luminii, naftalina adiționează clor, chiar la rece, de asemenea cu desființarea stării aromatice într-un singur nucleu, cu formarea 1,4-diclor-1,4-dihidronaftalinei și a 1, 2, 3, 4-tetraclor-1, 2, 3, 4-tetrahidronaftalinei.

Prezența catalizatorilor favorizează reacțiile de substituție cu halogenii.

3) Oxidarea naftalinei se poate realiza fie cu agenți oxidanți ca acidul cromic cînd rezultă naftochinonă fie, cu oxigen molecular în prezența pentaoxidului de vanadiu la 350°C cînd rezultă anhidridă ftalică:

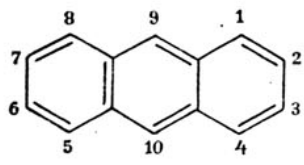


Anhidrida ftalică este folosită ca intermediar în industria chimică la obținerea de poliesteri, antrachinonă, coloranți sau plastifianți.

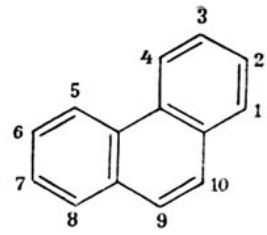
Utilizări. Naftalina este materia primă pentru obținerea naftilaminelor, naftolilor, naftochinonei, acidului ftalic și a unor coloranți.

6.10.2. Antracenul și fenantrenul

Antracenul și fenantrenul, $C_{14}H_{10}$, sînt hidrocarburi aromatice polinucleare izomere cu nuclee condensate liniar și respectiv angular, care se găsesc în uleiul de antracen de la distilarea gudroanelor în uzinele cocso-chimice.



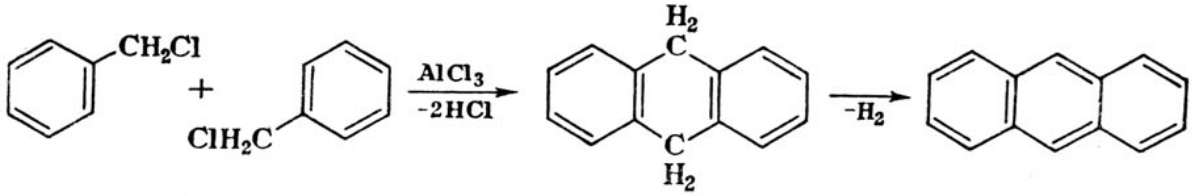
Antracen



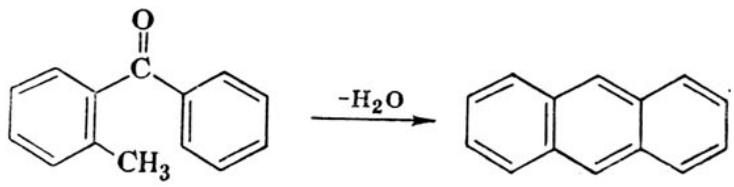
Fenantren

Structurile diferite ale moleculelor de antracen și fenantren sînt demonstrate prin sinteza lor.

Antracenul poate fi obținut prin condensarea clorurii de benzil în prezență de $AlCl_3$.

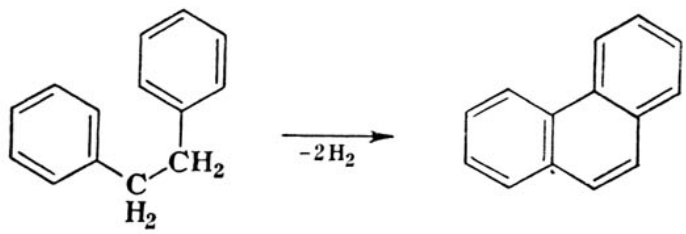


sau prin ciclizarea *o*-metilbenzofenonei la fierbere



o-Metilbenzofenonă

Fenantrenul se formează prin piroliza 1, 2-difenil etanului.



Moleculele antracenului și fenantrenului sînt plane. Pozițiile *1, 4, 5* și *8* (poziții α), pozițiile *2, 3, 6* și *7* (poziții β), și pozițiile *9* și *10* (poziția *mezo*), din molecula antracenului sînt respectiv, echivalente.

Energiile de conjugare de 86 kcal/mol pentru antracen și de 99 kcal/mol pentru fenantren sînt mai mici decît triplul energiei de conjugare a benzenului (108 kcal/mol). Rezultă că, antracenul și fenantrenul au un caracter aromatic mai slab decît benzenul (și naftalina), iar antracenul un caracter aromatic mai atenuat decît fenantrenul. De aceea antracenul și fenantrenul au un caracter pronunțat de nesaturare dînd preferențial reacții de adiție și nu de substituție.

Proprietăți fizice

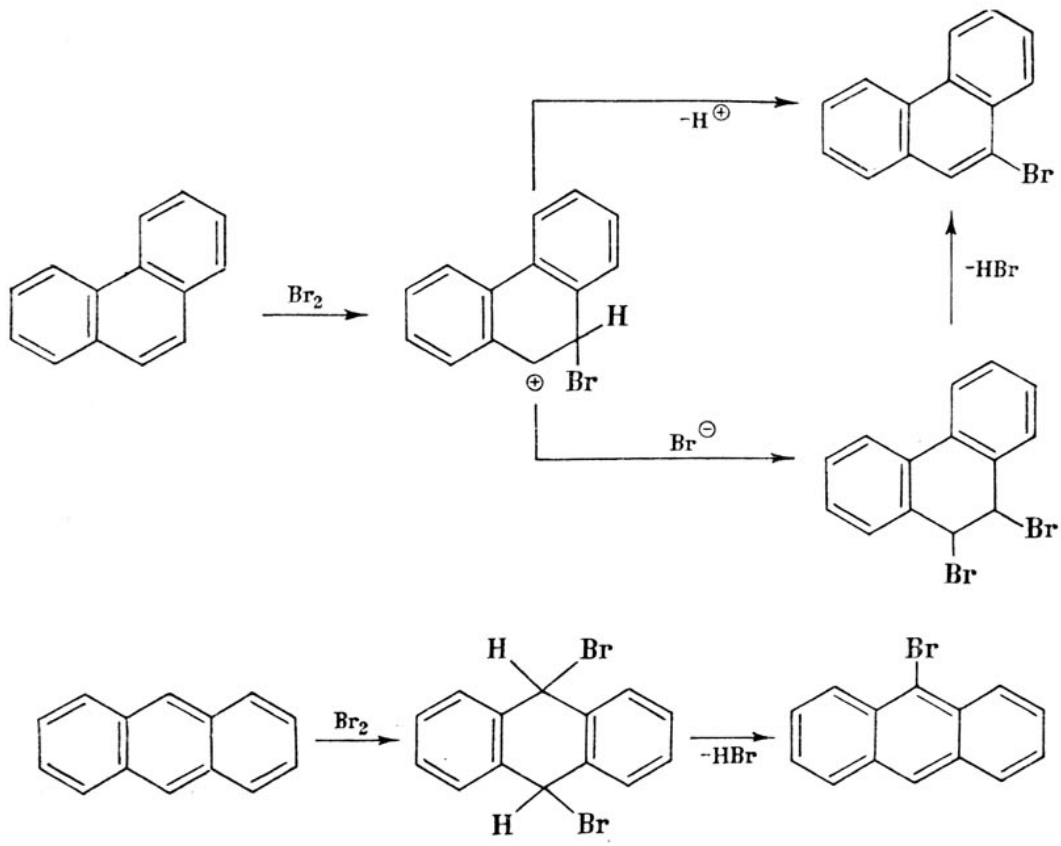
Antracenul este o substanță incoloră cristalizată sub formă de foițe, *T.t.* 216,6°C. Prezintă fluorescență albastră. Este solubil în hidrocarburi.

Fenantrenul cristalizează tot sub formă de plăcuțe incolore care au însă *T.t.* 100°C mult mai joasă decît a antracenului (datorită asimetriei moleculei). În soluție are o fluorescență albastră.

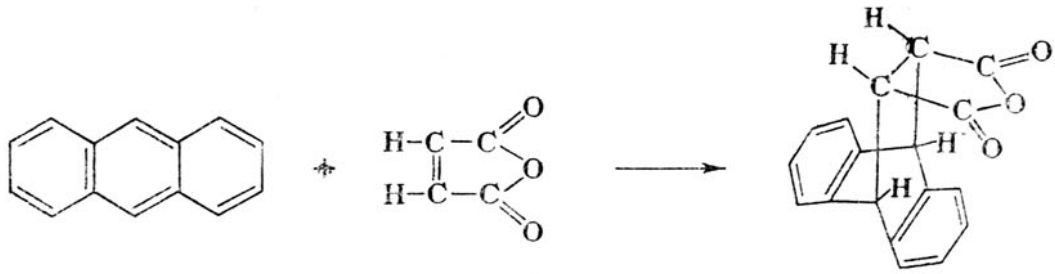
Proprietăți chimice

1) Reacții de adiție. Antracenul și fenantrenul adiționează hidrogen și halogeni în pozițiile *9* și *10*, între care există un caracter mai accentuat de dublă legătură.

În cazul reacției cu bromul, de exemplu, rezultă pe lîngă derivatul dibromurat, produs de adiție, și derivatul monobromurat corespunzător, produs de substituție ca urmare a pierderii unei molecule de acid bromhidric.



Caracterul nesaturat al antracenului poate fi pus în evidență prin reacții dien ca de exemplu prin adiția anhidridei maleice.



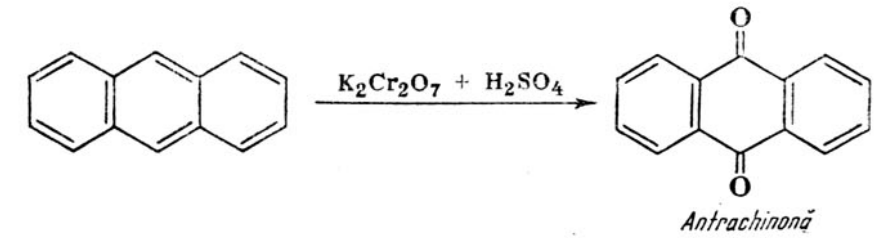
Anhidrida maleică *Aduct*

Molecula aductului conține patru planuri, trei dintre ele trecînd prin dreapta care unește atomii de carbon 9 și 10.

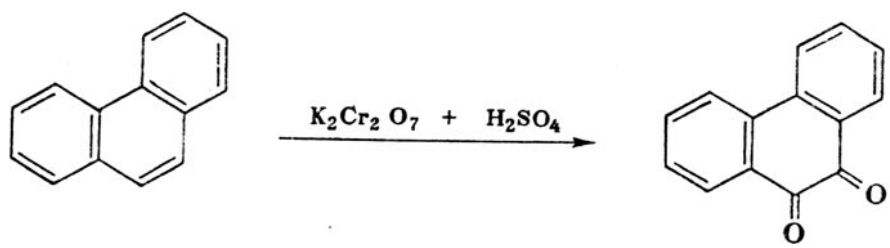
2) Reacții de substituție. Antracenul se sulfonează trecînd într-un amestec de acizi α și β-antracenonsulfonici.

Prin sulfonare și nitrare fenantrenul dă un amestec de derivați monosubstituiți în care substituentul se află în una din pozițiile *1, 2, 3, 4* sau *9*.

3) Reacția de oxidare. Prin oxidare cu acid cromic antracenul și fenantrenul se transformă în antrachinonă și respectiv fenantrenchinonă.



Antrachinonă



Fenantrenchinonă

Se observă că și în reacția de oxidare pozițiile *9* și *10* sînt cele mai reactive.

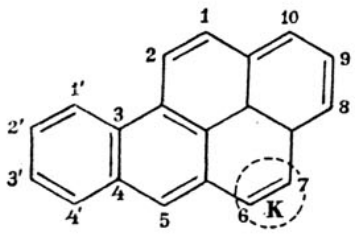
Antrachinona, intermediar necesar în industria coloranților antrachinonici se obține industrial prin oxidarea antracenului cu aer în prezență de V_2O_5 catalizator la 350°C.

6.10.3. Hidrocarburi aromatice polinucleare superioare

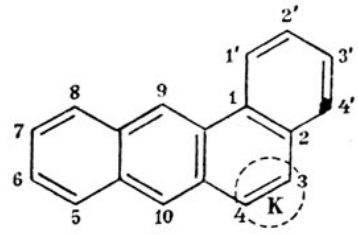
Patru sau mai multe nuclee benzenice pot fi *condensate liniar, angular* dar și *peri* cînd există atomi de carbon comuni la trei nuclee. Dintre hidrocarburile polinucleare superioare unele au acțiune cancerigenă.

S-a constatat că și fenantrenul și antracenul din inactivi, pot deveni slab cancerigeni prin introducerea unei grupe metil în una din pozițiile 9 sau 10.

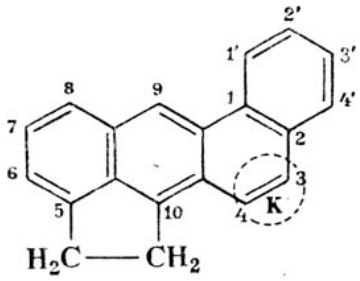
Compușii cancerigeni cunoscuți provin de la următorii patru derivați ai antracenului:



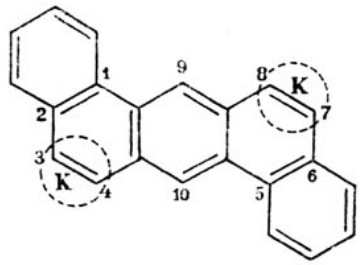
3,4-Benzpiren



1,2-Benzantracen



Colantren



1,2,5,6-Dibenzantracen

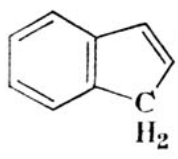
Colantrenul și 6-metilcolantrenul au cea mai ridicată activitate cancerigenă.

Acțiunea cancerigenă a fost atribuită existenței unor regiuni în moleculă, numite regiuni *K*, în care există o densitate electronică mărită.

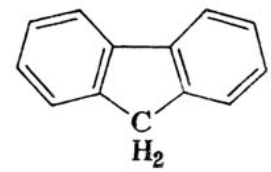
S-a considerat ulterior că efectul cancerigen este datorat proprietăților lor donoare de electroni, formării de complecși cu transfer de sarcină (de exemplu cu purine, dibenzacridine). Dar rezultatele experimentale au arătat că testele de caracterizare a transferului de sarcină (pag. 150) nu constituie criterii fidele de evaluare a acțiunii lor cancerigene.

6.10.4. Hidrocarburi aromatice condensate cu inele ciclopentadienice

Indenul și fluorenul. Un inel ciclopentadienic poate fi condensat cu un inel benzenic, ca în inden, sau cu două inele benzenice, ca în fluoren. Aceste hidrocarburi se pot izola din uleiul greu și uleiul de antracen rezultate în uzinele cocsochimice.

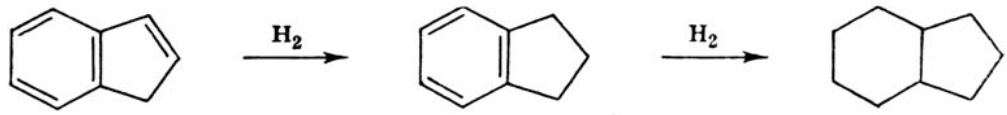


Inden



Fluoren

Indenul are caracter nesaturat dînd reacții de adiție la dubla legătură aliciclică. Astfel, adiționează catalitic hidrogen trecînd în *hidrinden* (indan) iar prin hidrogenare energică trece în *hidrindan* (biciclo [4, 3, 0] nonan)



De asemenea indenul polimerizează spontan.

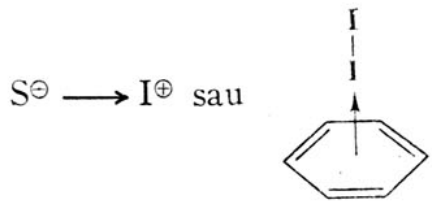
Fluorenul are caracter pronunțat aromatic dînd reacții de substituție (sulfonare, nitrare etc.).

Deși indenul și fluorenul au un caracter acid mai slab decît ciclopentadiena totuși formează, ca și ciclopentadiena, combinații metalice la tratarea cu sodiu, hidroxid de sodiu sau amidura de sodiu. De asemenea, aceste hidrocarburi formează cu aldehidele și cetonele, *fulvene*.

6.11. FORMAREA DE COMPLECȘI CU TRANSFER DE SARCINĂ (COMPLECȘI π)

Hidrocarburile aromatice mononucleare, mai ales cele care conțin grupe alchil, respingătoare de electroni, formează *complecși moleculari* cu halogenii, polinitroderivații sau cu alți compuși.

Prin dizolvarea iodului în hidrocarburi aromatice, spectrul său de electroni se schimbă (față de cel al vaporilor de iod). În afara deplasărilor benzilor din domeniul vizibil, apare în ultraviolet o bandă nouă ($\lambda = 297$ nm în cazul benzenului) pe care nu o posedă nici iodul și nici hidrocarbura aromatică. Aceasta se datorește formării unui complex cu transfer de sarcină în care molecula solventului donează acceptorului (iodul) electroni din orbitalul π extins. În complexul format se produce tranziția unui electron de la molecula solventului la molecula iodului. Structura complexului este apropiată de o formulă limită dar electronul nu este transferat total de la solvent (S) la acceptor (I).



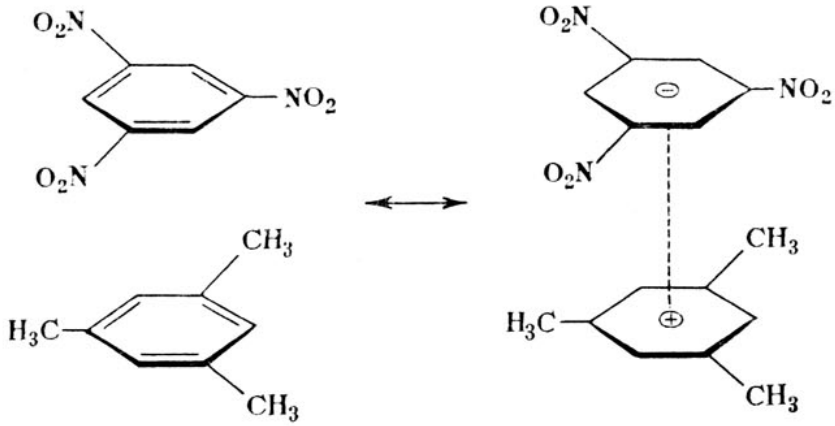
Dintre polinitroderivați, acidul picric formează ușor complecși cu hidrocarburile aromatice. Aceștia sînt denumiți frecvent „picrați" asemănător sărurilor. Ei nu prezintă însă o structură salină, deoarece și 1,3,5-trinitrobenzenul ca și alți polinitroderivați formează cu hidrocarburile aromatice complecși moleculari asemănători cu picrații.

În complecșii cu transfer de sarcină raportul de combinare donor-acceptor este 1:1.

Deoarece cel puțin una din componente conține un sistem de electroni π, ei sînt numiți și complecși π.

Complecșii cu transfer de sarcină obținuți din hidrocarburi aromatice și polinitroderivați prezintă o structură de tip „sandwich" în care inele aromatice sînt dispuse în planuri paralele, fără a fi totdeauna și coaxiale.

De exemplu, complexul cu transfer de sarcină al 1, 3, 5-trimetilbenzenului ca donor și 1, 3, 5-trinitrobenzenului ca acceptor poate fi formulat astfel:



Foarte ușor se obțin picrații hidrocarburilor aromatice polinucleare, care datorită deplasării benzilor de absorbție spre lungimi de undă mai mari în comparație cu ale componenților lor, absorb în regiunea vizibilă a spectrului. (Picratul naftalinei are forma de ace de culoare galbenă cu $T.t.$ = 149°C; picratul antracenului este roșu cu $T.t.$ = 138°C.)

6.12. RADICALI LIBERI AI HIDROCARBURILOR

Radicalii liberi sînt molecule care au la unul din atomi un orbital ocupat (parțial) cu un singur electron. Avînd un număr de electroni impar, asemănător cu atomii monovalenți (de $H^{\cdot}$, $Cl^{\cdot}$) sînt foarte reactivi și au proprietăți paramagnetice.

Se cunosc radicali liberi cu un orbital neocupat la carbon, azot sau oxigen, dar importanță deosebită au radicalii cu orbitalii neocupați la atomul de carbon.

6.12.1. Radicali liberi cu viață scurtă

Unii *radicali liberi au o* mare reactivitate și din această cauză o *viață scurtă.*

6.12.1.1. Metode de obținere

Radicali metil se pot obține prin încălzirea dimetilmercurului, care se descompune cu formare de mercur metalic și eliberare de radicali.

$$Hg(CH_3)_2 \longrightarrow Hg + 2\,CH_3^{\cdot}$$

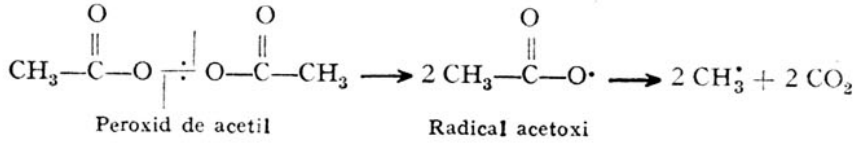
F. Paneth a obținut (1929) radicali liberi metil și etil prin descompunerea termică în tuburi de cuarț a tetrametil-, respectiv tetraetilplumbului în fază gazoasă:

$$Pb(CH_3)_4 \longrightarrow Pb + 4\,CH_3^{\bullet}$$

$$Pb(CH_3{-}CH_2)_4 \longrightarrow Pb + 4\,C_2H_5^{\bullet}$$

Plumbul se depune sub formă de oglindă în partea caldă a tubului iar radicalii liberi sînt antrenabili de curentul gazos. Ei sînt puși în evidență prin trecerea peste oglinzi metalice de zinc, telur sau stibiu, depuse în interiorul tubului de cuarț. Radicalii liberi metil și etil reacționează cu metalele pînă la dispariția oglinzii, trecînd în compuși organometalici corespunzători: ZnR_2, TeR_2 sau SbR_3.

Radicali liberi rezultă și prin scindarea homolitică a peroxizilor de acil la încălzire sau sub acțiunea radiațiilor ultraviolete.



Peroxizii de propionil și benzoil, în aceleași condiții pun în libertate radicalii etil, respectiv fenil.

Prin descompunerea termică a azoderivaților, de exemplu a azometanului,

$$CH_3{-}N{=}N{-}CH_3 \longrightarrow 2\,CH_3^{\bullet} + N_2$$

6.12.1.2. Proprietăți chimice

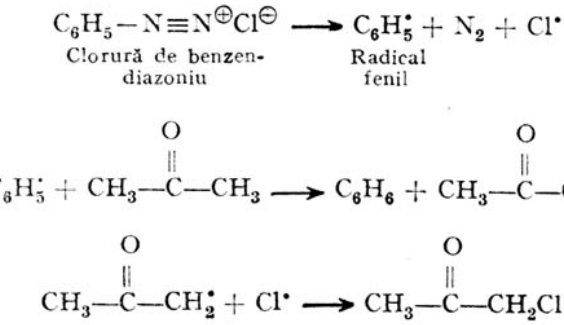
Radicalii liberi se transformă foarte repede prin dimerizare sau disproporționare.

$$CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \longrightarrow CH_3{-}CH_3 \text{ (dimerizare)}$$

$$2\,C_2H_5^{\bullet} \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_3{-}CH_3 \text{ (disproporționare)}$$

Reacția de disproporționare constă în transferul unui atom de hidrogen între doi radicali și are ca urmare formarea de alchene și alcani.

Radicalii liberi foarte reactivi ca metil, etil și fenil, pot extrage atomi de hidrogen din moleculele solvenților, cum sînt hidrocarburile, devenind molecule saturate. De exemplu, radicalul fenil, care rezultă din clorura de benzendiazoniu în mediu de acetonă, este pus în evidență prin formarea concomitentă a monocloracetonei:



De asemenea radicalii liberi metil, etil, *n*-propil, izopropil și fenil pot extrage și atomii de halogen din derivați halogenați.

$$CH_3^{\bullet} + CCl_4 \longrightarrow CH_3Cl + Cl_3C^{\bullet}$$

$$2\,Cl_3C^{\bullet} \longrightarrow \underset{\text{Hexacloretan}}{Cl_3C{-}CCl_3}$$

Radicalii *terț*-butil $(CH_3)_3C^{\bullet}$, benzil $C_6H_5{-}CH_2^{\bullet}$ și trifenilmetil $(C_6H_5)_3C^{\bullet}$ fiind mai puțin reactivi nu dau aceste reacții.

Radicalii liberi se adiționează la dubla legătură a alchenelor. Astfel, radicalul metil obținut prin descompunerea termică a azometanului, se adiționează la etenă formînd radicalul propil;

$$CH_3^{\bullet} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2^{\bullet}$$

Acesta se adiționează la o nouă moleculă de etenă, și așa mai departe cu formarea unui macroradical (pag. 106).

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2^{\bullet} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2^{\bullet}$$

6.12.2. Radicali liberi cu viață lungă

Radicalii liberi ai carbonului devin *deosebit de stabili* dacă electronul impar are posibilitatea să intre în conjugare cu electroni π din grupe aromatice vecine (fenil, bifenil sau naftil etc.).

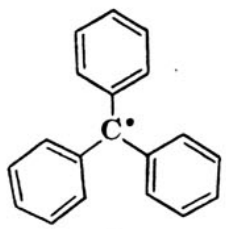
Prezența nucleelor aromatice legate la atomul de carbon radicalic determină scăderea energiei de disociere a legăturii C—C, și deci a stabilității ei. Astfel, dacă energia de disociere a etanului în doi radicali liberi $CH_3^{\bullet}$ este de 85 kcal/mol, pentru disocierrea hexafeniletanului $(C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3$ în doi radicali trifenilmetil $(C_6H_5)_3C^{\bullet}$, ea este de numai 11,3 kcal/,mol. De aceea, hexafeniletanul prin simplă dizolvare în benzen se scindează în doi radicali liberi trifenilmetil ce colorează puternic soluția (M. G o m b e r g, 1900), se stabilește un echilibru care poate fi deplasat spre dreapta prin creșterea diluției.

$$\underset{\text{Incolor}}{(C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3} \rightleftharpoons \underset{\text{Galben}}{2\,(C_6H_5)_3C^{\bullet}}$$

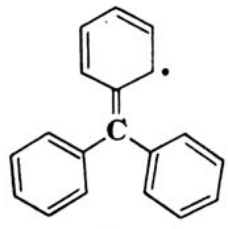
Stabilitatea mare a radicalului trifenilmetil, care este răspunzătoare pentru energia joasă a legăturii C—C din etanul substituit este pusă pe seama conjugării electronului desperecheat de la atomul de carbon radicalic cu electronii π din nucleele aromatice. Electronul desperecheat intrînd în conjugare cu electronii π se repartizează și la nucleele aromatice, determinînd astfel o creștere a stabilității radicalului.

Pentru radicalul trifenilmetil se pot scrie 8 structuri cu legături de valență de tip I, fiecare avînd nouă legături duble iar electronul desperechiat localizat la atomul central de carbon și 36 de structuri de tip II

cu electronul desperechiat localizat la unul dintre atomii de carbon din nucleele benzenice.



I

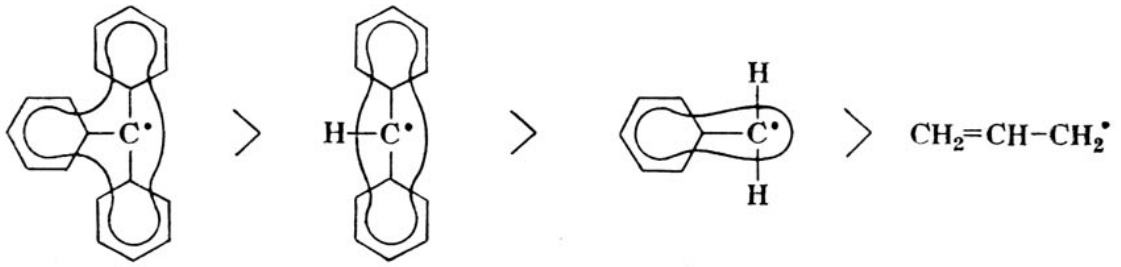


II

Radicalul liber trifenilmetil mai posedă însă suficientă energie pentru a reacționa cu oxigenul molecular, trecînd într-un peroxid incolor:

$$2(C_6H_5)_3C^{\bullet} + O_2 \longrightarrow \underset{\text{Peroxid}}{(C_6H_5)_3C{-}O{-}O{-}C(C_6H_5)_3}$$

Gradul de stabilitate al radicalilor liberi crește cu numărul de electroni ce participă la conjugare.



6.12.3. Studiul radicalilor liberi prin metoda spectroscopică RES

Folosind spectroscopia de rezonanță electronică de spin *(RES)* se pot decela radicalii liberi și se poate determina concentrația lor.

După forma semnalului înregistrat, se poate stabili și structura radicalului, sau gradul de localizare a electronului impar la anumiți atomi din moleculă. De exemplu, radicalul liber metil $CH_3^{\bullet}$ prezintă un spectru *RES* format din 4 linii. Acest semnal reprezintă interacțiunea dintre spinul electronului impar cu spinii nucleari ai celor 3 atomi de hidrogen.

6.13. ȚIȚEIUL

Țițeiul este un produs natural, lichid, de culoare verde măslinie, brună sau neagră, inflamabil, constituit în proporție predominantă dintr-un amestec de hidrocarburi gazoase, lichide și solide.

În compoziția țițeiului mai intră în cantități mici (sub 1%) substanțe organice, care conțin oxigen, sulf și azot.

Hidrocarburile solide și gazoase sînt dizolvate în hidrocarburile lichide, dînd soluții al căror caracter poate varia după gradul de dizolvare a substanțelor solide, de la starea de soluție perfectă pînă la cea de soluție coloidală.

O parte din hidrocarburile gazoase și solide se separă de masa lichidă, în timpul exploatării, astfel că la ieșirea din zăcămînt, din țiței se obține o fracție gazoasă (gazul de sondă), o fracție lichidă (țițeiul propriu-zis), și o fracție solidă (ceara de petrol).

Cunoscut din timpuri străvechi în numeroase zone ale globului, țițeiul a primit diferite denumiri locale; în țara noastră este numit și petrol brut.

Primele documente care consemnează prezența țițeiului pe teritoriul țării noastre datează din secolul al XVII-lea (*Descrierea Moldovei* de Dimitrie Cantemir). Pînă la mijlocul secolului al XIX-lea, țițeiul a fost folosit aproape exclusiv la ungerea osiilor carelor sau a roților de moară. Pentru creșterea viscozității „unsorii" prin îndepărtarea produselor mai ușoare, țițeiul era expus la aer și la soare un timp îndelungat sau era aprins în gropi, anume construite și stins după arderea părților mai volatile.

Producția de țiței a început să fie înregistrată în statisticile industriale ale României în anul 1857 (cu 257 t), an în care Tudor Mehedinteanu, la îndemnul lui Alexe Marin, primul profesor de Chimie la Universitatea din București, construiește lîngă Ploiești (la Rifov) una din primele distilării de țiței din lume. De la această distilărie s-a obținut petrolul necesar iluminării orașului București, primul oraș din lume iluminat cu petrol (1857).

Extracția țițeiului în țara noastră, făcută de către societăți cu capital străin a fluctuat atingînd în 1936 valoarea de 8 704 000 t și scăzînd în 1944 la 3 519 000 t.

În urma naționalizării principalelor mijloace de producție, extracția de țiței a fost reorganizată, activitatea de prospectare și exploatare de noi zăcăminte centralizată, exploatarea nerațională înlăturată și s-au creat premisele pentru dezvoltarea ritmică a producției de țiței în conformitate cu interesele economice naționale și ținînd seama de rezerve.

S-a ajuns astfel la o producție anuală de 13—14 milioane tone.

Odată cu creșterea producției de țiței a avut loc și trecerea la o valorificare superioară a țițeiului. Cantitatea de benzină pe tona de țiței extras a crescut prin construcția de instalații de cracare termică, de cocsare întîrziată și de cracare catalitică. Prin construirea de instalații de piroliză și de reformare catalitică s-a asigurat cu materii prime industria chimică.

Dezvoltarea extracției și prelucrării țițeiului a fost asigurată de dezvoltarea industriei noastre de utilaj petrolier, care produce instalații complete de foraj, de extracție și de prelucrare apreciate pe plan mondial.

6.13.1. Zăcăminte de țiței, originea și compoziția țițeiului

Formarea rocilor caustobiolitice (causto=arde, bios=viață în limba greacă), este rezultatul transformărilor depozitelor de materiale organice prin două fenomene naturale importante: incarbonizarea, care a dus la cărbuni și bituminizarea, care a dat naștere bituminelor (țiței, gaze naturale, asfalt, ceruri).

Materialul organic care a suferit procesul de bituminizare a constat dintr-un nămol abundent, provenit din corpul viețuitoarelor marine, îndeosebi al microorganismelor vegetale și mai puțin a celor animale, care după moarte s-au depus împreună cu sedimente anorganice pe fundul unor mări interioare sau lagune. Apa din fundul acestor mări era lipsită de oxigen, dar conținea probabil, hidrogen sulfurat (caz întîlnit astăzi pe fundul Mării Negre). În aceste condiții transformările provocate de bacteriile aerobe (care ar fi dus la CO_2 și H_2O) au fost limitate și au avut loc mai ales transformări sub acțiunea bacteriilor anaerobe, care au dus

la îmbogățirea materialului organic în carbon și hidrogen. Au urmat apoi transformări chimice lente catalizate probabil de rocile înconjurătoare.

Analiza elementară arată că țițeiul conține un număr restrîns de elemente: *carbon* (86—87%), *hidrogen* (12—14%), *oxigen*, *sulf* și *azot* (în majoritatea cazurilor în fracții de procent).

Faptul că în majoritatea țițeiurilor suma procentuală carbon + hidrogen depășește 98% arată că în compoziția lor predomină hidrocarburile.

Hidrocarburile conținute în țițeiuri aparțin următoarelor trei clase: alcani, ciclani și arene. În fracțiile medii și grele de la distilarea țițeiului se găsesc hidrocarburi cu structuri mixte, cu molecule avînd două sau trei elemente structurale: inel ciclanic, inel aromatic și catenă alcanică. Hidrocarburile nesaturate lipsesc din țiței, dar ele pot apărea în produsele petroliere în urma prelucrării țițeiului (cum ar fi cracarea).

Cele trei clase de hidrocarburi se găsesc în proporții care diferă de la țiței la țiței și de la o fracție la alta a aceluiași țiței.

Conținutul procentual în oxigen este mic, dar oxigenul fiind legat în molecule hidrocarbonate mari, proporția compușilor cu oxigen este mai mare. Dintre compușii organici cu oxigen s-au separat din țiței alcooli și fenoli, aldehide și cetone, acizi alifatici și ciclici (naftenici), rășini și asfalturi.

Sulful care în țițeiurile din țara noastră se găsește în proporție de pînă la 0,5%, este conținut sub formă de tioalcooli, tioeteri și tiofen.

Azotul care este conținut în cantități mai mici (sub 0,2%) se află în compuși ca chinolina și omologii săi metilați, derivați ai di și tetrahidropiridinei etc.

Natura complexă a țițeiurilor, datorită numărului mare de componenți și a numărului mare de izomeri cu însușiri asemănătoare, care crește cu creșterea masei moleculare, face imposibilă separarea tuturor componenților în stare pură.

6.13.2. Prelucrarea țițeiului

Exploatarea țițeiului se realizează prin sonde forate la adîncimi de cîteva sute de metri pînă la 7 000 m.

Țițeiul extras conține hidrocarburi gazoase dizolvate și impurități solide constituite din nisip, argilă, calcar, și lichide insolubile constituite din apă în care sînt dizolvate diferite săruri (cloruri, sulfați, carbonați de calciu, sodiu și magneziu).

Pentru a putea fi transportat în condiții economice din schele în rafinării și pentru a putea fi prelucrat, țițeiul este supus prealabil curățirii.

Separarea țițeiului de gazele de sondă se realizează pe baza diferenței de densitate.

Impuritățile solide insolubile în apă se separă prin sedimentare iar cele dizolvate în apă, odată cu apa folosind deshidratarea sub acțiunea unor agenți fizici (căldura, curentul electric) sau chimici (dezemulsionanți).

Prelucrarea țițeiului și a fracțiunilor de țiței se realizează prin metode fizice și chimice.

Metodele fizice de prelucrare constau în obținerea din țiței (sau din fracții de țiței) a unor hidrocarburi pure sau concentrate de anumite hidrocarburi, pe baza proprietăților fizice diferite ca temperatura de fierbere, temperatura de topire, solubilitate etc. Cea mai răspîndită este metoda de prelucrare bazată pe diferența temperaturilor de fierbere a hidrocarburilor — distilarea fracționată.

Cînd distilarea se aplică direct țițeiului și are loc la presiune atmosferică se numește *distilare primară* sau *distilare atmosferică* iar cînd este aplicată reziduului de la distilarea primară (păcurii) și se realizează la presiune redusă se numește distilare în vid sau *distilare secundară*.

Prin distilarea primară se urmărește obținerea de fracțiuni cu domenii de fierbere determinate, ale căror proprietăți corespund unor produse comerciale cu calități de utilizare dorite ca:

— *benzinele*, care distilă între 40 și 200°C și reprezintă la unele țițeiuri circa 22%;

— *petrolul* (lampant) care distilă între 200 și 300°C și reprezintă circa 8% din țiței;

— *motorinele* cu domeniul de distilare 250—350°C fracția care distilă între 300 și 350°C (reprezentînd circa 5%);

— *reziduul, păcura*, care reprezintă circa 55%.

Prin distilarea secundară se urmărește fie obținerea de uleiuri lubrifiante fie obținerea unui distilat unic de vid care să fie folosit ca materie primă la cracarea catalitică.

Metodele chimice de prelucrare constau în transformări destructive ale moleculelor de hidrocarburi din țiței sub influența temperaturii, presiunii și a catalizatorilor, cum sînt *cracarea* (pag. 77), *piroliza* (pag. 130), *reformarea* (pag. 127).

Prin procedeele de cracare (inclusiv cele de reducere a viscozității și de cocsare întîrziată), fracții medii și grele de țiței sînt transformate în fracții ușoare și gaze.

Metodele chimice au fost impuse de dezvoltarea automobilismului și aviației, care cereau cantități tot mai mari de benzină, iar benzina nu se găsește în țiței în proporțiile cerute de consumatori (în comparație cu alte fracții). Pe de altă parte benzina de distilare primară nu posedă calitățile cerute de motoarele moderne. De asemenea, dezvoltarea petrochimiei a necesitat cantități tot mai mari de hidrocarburi aromatice și olefinice care se găseau în cantități mici sau lipseau în benzinele de distilare primară.

În figura 55 este reprezentată schema bloc a proceselor tehnologice dintr-o rafinărie modernă cum este cea de la Brazi, care produce materii prime petrochimice (olefine și aromate) și combustibili (benzină, petrol, motorină, păcură și cocs). Alte rafinării produc și lubrifianți prin distilarea în vid a reziduului de la distilarea primară (atmosferică) și rafinarea fracțiilor de ulei obținute în scopul îndepărtării parafinelor care au temperaturi de congelare ridicate și a aromatelor care nu au proprietăți bune de ungere (rămîn hidrocarburile mixte care au proprietăți bune lubrifiante).

Pe lîngă benzinele auto și de aviație din țiței se separă prin procedee fizice (distilare cu rectificare) și benzine cu alte destinații decît aceea de combustibil.

Eterul de petrol, cu interval de fierbere 30—60°C ($D_4^{20} = 0{,}695$) este un amestec de hidrocarburi predominant parafinice. Se folosește ca dizolvant și ca reactiv în analiza chimică organică.

Benzinele de extracție, cu intervale de distilare cuprinse între 60—115°C sînt folosite ca solvenți cu deosebire la extracția grăsimilor din semințele oleaginoase și în curățătoriile chimice.

Benzina farmaceutică, cu *T.f.* 65—110°C este un amestec de hidrocarburi parafinice cu $C_5 - C_{10}$ atomi de carbon.

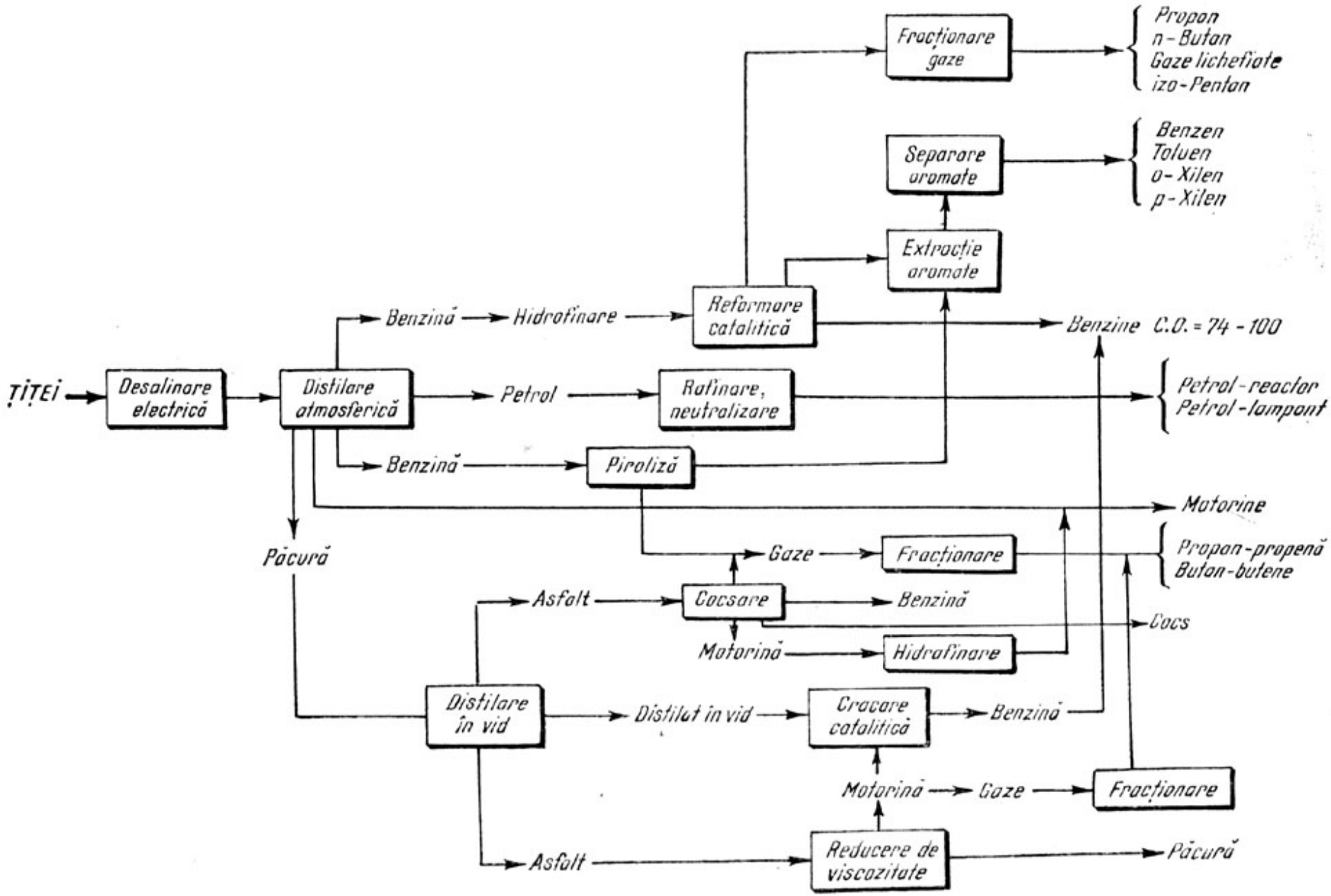


Fig. 55. Schema bloc a proceselor tehnologice de producere a combustibililor și materiilor prime petrochimice.

7

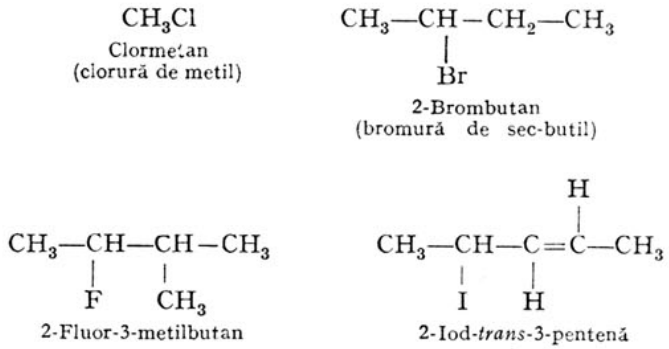
COMPUȘI HALOGENAȚI

7.1. NOMENCLATURĂ

Compușii halogenați derivă teoretic de la hidrocarburi prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu atomi de halogeni și se pot obține și practic prin substituția atomilor de hidrogen cu atomii de fluor, clor, brom sau iod. Din aceste motive ei sînt denumiți adesea *derivați halogenați*.

Atomii de hidrogen din molecula unei hidrocarburi se pot substitui pe rînd cu halogeni, din care cauză numărul compușilor halogenați este foarte mare. Astfel, de la metan se obțin 4 derivați cloruraţi, de la etan 9, de la *n*-hexan 666.

Compușii halogenați sînt denumiți obișnuit fluorură, clorură, bromură, iodură de metil, etil, terțbutil etc. După recomandările *IUPAC* se ia ca bază numele hidrocarburii și se menționează poziția halogenului prin cel mai mic număr posibil; de exemplu:



Lungimile legăturilor covalente carbon-halogen, în halogenurile alifatice, cu excepția legăturii C—F sînt mai mari decît ale legăturii C—C.

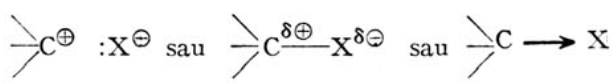
C—C	C—F	C—Cl	C—Br	C—I
1,54	1,38	1,78	1,91	2,12 Å

În clorura de vinil lungimea legăturii C—Cl este mai mică decît în clorurile alifatice, datorită unei conjugări p-π și unui efect de hibridizare

$$CH_2=CH-\ddot{Cl}:$$
1,33 1,73 Å

De asemenea, în clorbenzen legătura C—Cl este mai mică, 1,69 Å.

Dubletul legăturii σ este, în general, deplasat spre halogen.



7.2. CLASIFICARE

Compușii halogenați se clasifică după numărul atomilor de halogen în *monohalogenați, dihalogenați, trihalogenați* sau *polihalogenați* și după natura hidrocarburii de la care derivă în *saturați aciclici* sau *ciclici, nesaturați alilici* sau *vinilici, benzilici* și *aromatici.*

În funcție de reactivitatea atomilor de halogen, care depinde de natura radicalului de care ei sînt legați, compușii halogenați se numesc cu *reactivitate normală* (derivați de la alcani și cicloalcani), *redusă* (cu atomul de halogen legat de un atom de carbon al dublei legături sau al nucleului aromatic, *și mărită* (cu atomul de halogen legat de un atom de carbon al dublei legături sau al nucleului aromatic prin intermediul unei grupe metilen ca în clorura de alil sau de benzil).

7.3. COMPUȘI HALOGENAȚI SATURAȚI

După natura atomului de carbon de care este legat halogenul, compușii halogenați saturați pot fi *primari* (RCH_2—X), *secundari* (R_2CH—X) sau *terțiari* (R_3CX).

7.3.1. Metode de obținere

1) Halogenarea directă a alcanilor și cicloalcanilor. Clorul și romul substituie atomii de hidrogen. Reacția se propagă în lanț și este declanșată fotochimic, termic sau catalitic. Iodul nu substituie atomii de hidrogen iar fluorul reacționează foarte violent (pag. 77), pînă la substituția totală a atomilor de hidrogen, de aceea fluorul este diluat cu azot.

Reacțiile de halogenare directă, sub influența luminii ultraviolete decurg după un mecanism homolitic. Pentru trecerea moleculei de clor în atomi se consumă o energie de 70 kcal/mol.

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2Cl^{\bullet}$$

$$CH_4 + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3^{\bullet} + HCl$$

$$CH_3^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl^{\bullet} \quad \text{ș.a.m.d.}$$

Clorurarea metanului de exemplu, are loc după reacții exoterme cu formarea unui amestec din cei patru derivați cloruraţi

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl \; ; \; \Delta H = -23{,}9 \text{ kcal}$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + HCl \; ; \; \Delta H = -23{,}7 \text{ kcal}$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow CHCl_3 + HCl \; ; \; \Delta H = -24{,}0 \text{ kcal}$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + HCl \; ; \; \Delta H = -24{,}4 \text{ kcal}$$

Procesul poate fi dirijat spre formarea în procente mai mari a derivatului clorurat necesar, prin alegerea raportului Cl_2/CH_4. Astfel, s-a ajuns să se obțină fie 90% clorură de metil, fie 96% tetraclorură de carbon.

Compușii fluoruraţi și ioduraţi se pot obține prin substituția atomilor de clor sau brom din derivați halogenați corespunzători cu atomi de iod sau fluor.

$$R—Br + NaI \longrightarrow R—I + NaBr$$

Soluția de iodură de sodiu reacționează numai cu compușii bromurați și cei cloruraţi cu reactivitate mărită sau normală.

$$3\,CCl_4 + 2\,SbF_3 \xrightarrow{SbCl_5} 3\,CF_2Cl_2 + 2\,SbCl_3$$

Înlocuirea atomilor de clor cu atomi de fluor se poate realiza folosind triflorura de stibiu cu cantități mici de pentaclorură de stibiu (cînd reacția se oprește la substituirea a doi atomi de clor). Trifluorura de stibiu se poate continuu regenera prin adăugare de acid fluorhidric.

2) Obținerea derivaților halogenați din alcooli

a) Prin reacție cu hidracizii:

$$R—OH + HX \rightleftharpoons RX + H_2O$$

Se barbotează hidracidul gazos în alcool sau se amestecă o soluție concentrată de hidracid cu alcoolul. Hidracidul poate fi generat și în mediul de reacție dintr-o sare a sa și acid sulfuric.

$$R—CH_2—OH \xrightarrow[100°C]{NaBr,\ H_2SO_4} R—CH_2—Br$$

Reactivitatea alcoolilor cu hidracizii scade în ordinea următoare:

$$>C=\overset{|}{C}—CH_2—OH > C_6H_5—CH_2—OH > R_3C—OH > R_2CHOH > R—CH_2OH.$$

Mecanismul reacției de substituție a grupei —OH cu halogeni depinde de natura alcoolilor. La alcoolii primari substituția nucleofilă este bimoleculară (S_N2), iar la alcoolii secundari și terțiari substituția nucleofilă este monomoleculară, (S_N1).

Substituția nucleofilă bimoleculară, S_N2. Prin atacul direct al *reactantului* (hidracidul) asupra *substratului* (alcoolul) se formează o legătură parțială înainte ca legătura din substrat să se fi rupt.

Reacția se desfășoară prin intermediul unei stări de tranziție în care grupa care se va desprinde din moleculă (—OH)* și cea care o înlocuiește ($X^{\ominus}$) sînt legate parțial de atomul de carbon care a fost atacat. Reacția comportă un singur stadiu și se desfășoară printr-un proces bimolecular în care are loc un transfer electronic continuu:

$$X^{\ominus} + R\overset{\oplus}{O}H_2 \longrightarrow [X \ldots R \ldots OH_2] \longrightarrow X{-}R + H_2O$$

Studiile cinetice arată că reacția este de *ordinul doi*.

$$v = K[R{-}OH][HX].$$

Substituția nucleofilă monomoleculară, S_N1. În aceste reacții se formează în mediul de reacție un carbocation, care reacționează mai departe cu reactantul nucleofil.

Acest tip de reacții au loc în trepte:

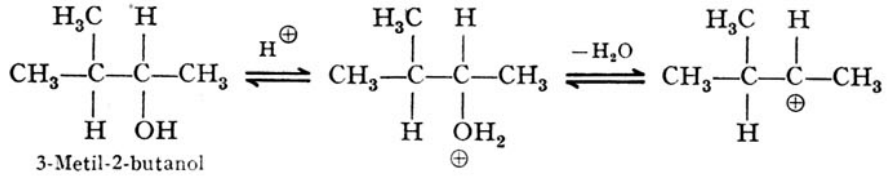
$$ROH + HX \overset{\text{Repede}}{\rightleftharpoons} R\overset{\oplus}{O}H_2 + X^{\ominus}$$

$$R\overset{\oplus}{O}H_2 \xrightarrow{\text{Încet}} R^{\oplus} + H_2O$$

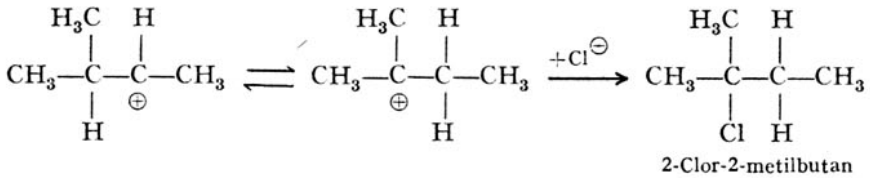
$$R^{\oplus} + X^{\ominus} \xrightarrow{\text{Repede}} R{-}X$$

Reacțiile sînt tipic nucleofile întrucît ionul $X^{\ominus}$ atacă nucleofil ionul de carboniu $R^{\oplus}$, iar în noua legătură (σ) formată dubletul electronic provine de la reactant.

Apariția ionilor de carboniu permite transferul unui ion de hidrură care duce la obținerea unui compus halogenat ce derivă teoretic de la alt alcool decît acela de la care s-a plecat. Astfel, din 3-metil-2-butanol rezultă 2-clor-2-metilbutan și nu 2-clor-3-metilbutan.



3-Metil-2-butanol



2-Clor-2-metilbutan

b) Prin reacție cu halogenurile fosforului

$$3R{-}OH + PX_3 \longrightarrow 3R{-}X + H_3PO_3$$

$$5R{-}OH + PX_5 \longrightarrow 5R{-}X + H_3PO_4 + H_2O$$

---

* De fapt sub forma acidului conjugat (o sare de oxoniu) format prin fixarea unui proton de către alcool:

$$R{:}\ddot{O}{:}H + H{:}X{:} \rightleftharpoons R{:}\overset{H}{\overset{\oplus}{\ddot{O}}}{:}H + X^{\ominus}$$

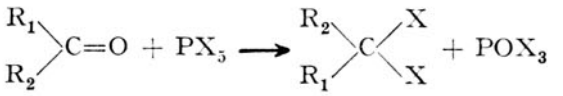
Se folosesc mai ales trihalogenurile (PI_3, PBr_3), iar în unele cazuri chiar direct iod și fosfor:

$$6CH_3OH + 3I_2 + 2P \longrightarrow 6CH_3I + 2H_3PO_3$$

3) *Obținerea derivaților halogenați din alchene sau cicloalchene.* Hidrocarburile olefinice adiționează hidracizi conform regulii sau contrar regulii lui Marcovnikov în funcție de condiții (pag. 100).

4) Obținerea derivaților dihalogenați la același atom de carbon.

a) Prin tratarea compușilor carbonilici cu pentahalogenură de fosfor:



b) Prin adiția hidracizilor la acetilene

$$R{-}C{\equiv}CH + 2HX \longrightarrow R{-}CX_2{-}CH_3$$

7.3.2. Proprietăți fizice

Primii termeni din seriile omoloage ale halogenalcanilor sînt gazoși, restul fiind lichizi; derivații primari au temperaturi de fierbere superioare izomerilor lor (tabela 15).

Densitatea compușilor ioduraţi este mai mare decît a celor bromurați și clorurați.

În seriile omoloage densitățile descresc cu creșterea numărului de atomi de carbon.

Compușii halogenați sînt solubili în alți compuși organici, mulți se folosesc ca solvenți și sînt insolubili în apă.

TABELA 15

Temperaturile de fierbere ale halogenalcanilor

Halogenalcanul		X		
		Cl	Br	I
X-Metan	CH_3X	−23,7°	4,5°	45°
X-Etan	$CH_3{-}CH_2{-}X$	12,2	38,4	72,8
X-Propan	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}X$	46,5	71,0	102,5
2-X-Propan	$CH_3{-}CHX{-}CH_3$	36,2	59,5	89,5
1-X-Butan	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2X$	78,0	101,6	130,5
2-X-Butan	$CH_3{-}CH_2{-}CHX{-}CH_3$	68,2	91,2	120,0
1-X-2-Metilpropan	$(CH_3)_2CH{-}CH_2X$	68,5	91,4	120,4
2-X-2-Metilpropan	$(CH_3)_3C{-}X$	51,0	73,3	103,3

7.3.3. Proprietăți chimice

Compușii halogenați pot suferi următoarele reacții:

— eliminare de hidracid cu formare de olefine și

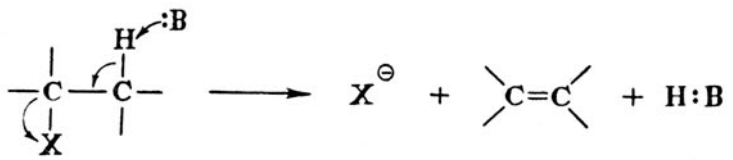
— substituția atomului de halogen cu alte elemente.

a) Eliminarea intramoleculară a hidracizilor este heterolitică și decurge după un mecanism bimolecular E_2 sau după un mecanism monomolecular E_1.

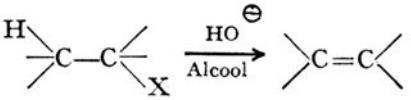
Eliminările bimoleculare E_2 decurg în prezența bazelor după ecuații de viteză de ordinul 2:

$$v = k[\mathrm{R{-}X}][:\mathrm{B}].$$

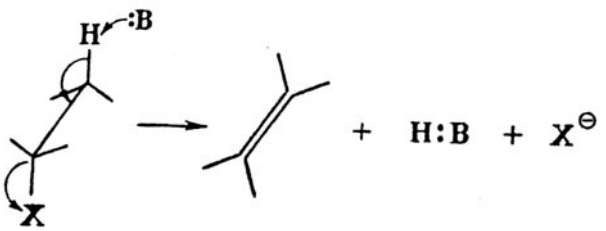
Baza: B, ($HO^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, $CH_3COO^{\ominus}$, $R_3N:$, H_2O) fiind un reactant nucleofil acționează asupra atomului de hidrogen din poziția β și simultan se separă un ion de halogen, separarea fiind favorizată de solvatarea sa.

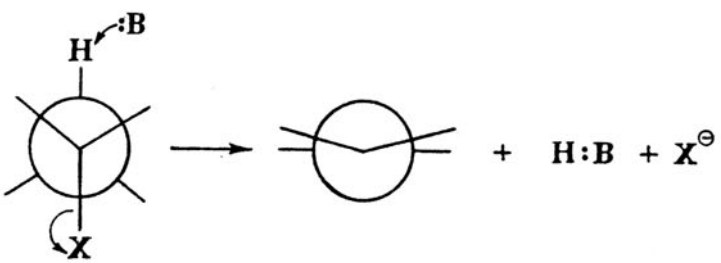


Astfel pentru obținerea hidrocarburilor nesaturate din compuși halogenați se folosește o soluție alcoolică de alcalii.



Reacția de eliminare bimoleculară decurge în *trans*. În starea de tranziție, grupele care se elimină, —H și —X, sînt situate cît mai departe posibil, în *anti*:



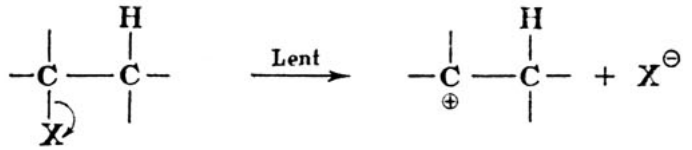


Viteza reacției de eliminare la compușii organici halogenați, RX, depinde de natura halogenului, descrescînd în ordinea: I > Br > Cl > F și de natura radicalului descrescînd în ordinea R-terțiar > R-secundar > R-primar.

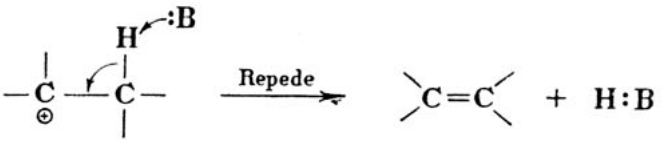
Eliminările monomoleculare E_1, decurg după ecuații de viteză de ordinul I.

$$v = k[\mathrm{R\ X}].$$

Mecanismul lor este asemănător reacției S_N1, în care, determinantă de viteză este etapa formării unui carbocation în urma scindării legăturii C—X.



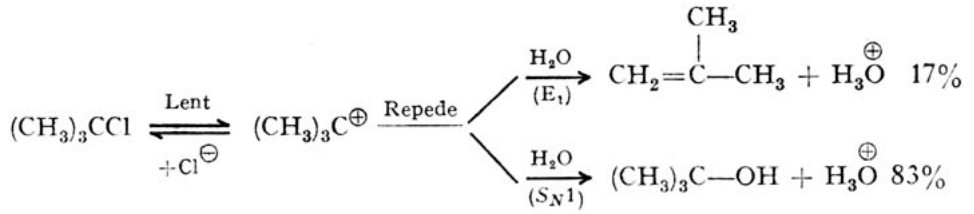
Carbocationul se stabilizează prin eliminarea unui proton din poziția β sub influența reactantului nucleofil.



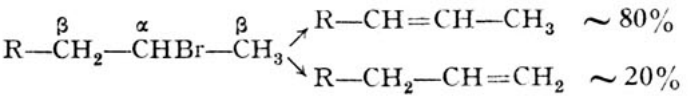
După acest mecanism are loc dehidrohalogenarea derivaților halogenați terțiari în mediu bazic.

Reacțiile de eliminare E_1 în medii neutre sau slab acide sînt competitive uneori cu reacțiile S_N1.

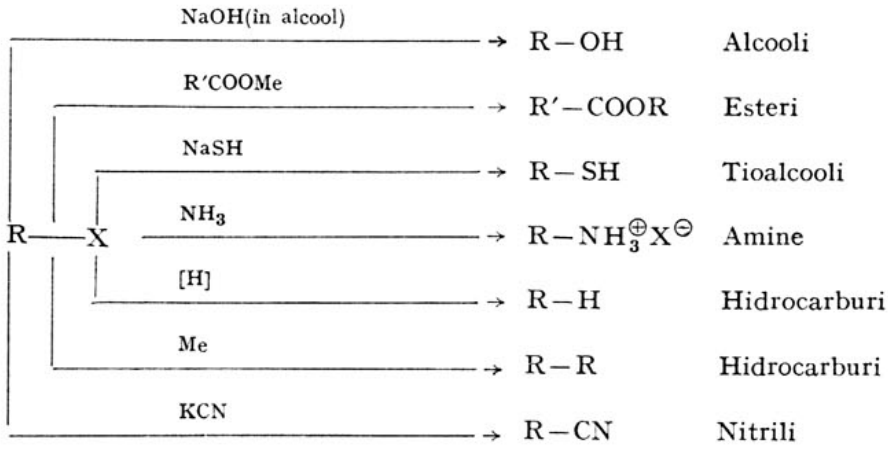
De exemplu, din clorură de terțbutil în mediu de soluție apoasă de etanol 80% la 25°C se obține un amestec de izobutenă și terțbutilalcool:



Cînd există mai multe posibilități de eliminare a hidracidului, se elimină hidrogen preferențial de la atomul de carbon din β, cel mai sărac în hidrogen (*regula* lui Z a i ț e v, 1875). De exemplu:



b) Substituția atomilor de halogen prin alte elemente sau grupe de elemente duce la transformarea compușilor halogenați în aproape toate clasele de compuși organici



Substituția nucleofilă decurge după un mecanism S_N1 sau S_N2 în funcție de natura radicalului legat de halogen, a halogenului, a reactantului și a mediului de reacție.

Ușurința reacțiilor de substituție (ca și a celor de eliminare) depinde de natura atomului de halogen și scade în ordinea

$$I > Br > Cl \gg F.$$

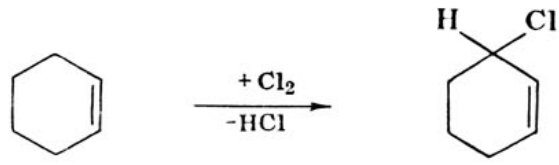
7.4. COMPUȘI HALOGENAȚI ALILICI

7.4.1. Metode de obținere

Compușii halogenați de formulă generală $C{=}C{-}C{-}X$ numiți alilici, în care atomii de halogen au o mare reactivitate, se obțin prin următoarele reacții de substituție și de adiție:

1) Prin substituția alchenelor cu clor, în poziția alilică, la temperaturi de peste 300°C.

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl$$



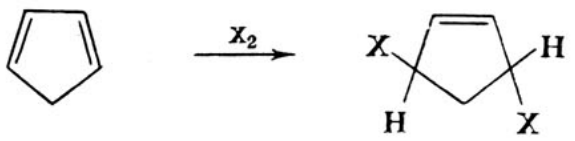
1-Clor-2-ciclohexenă

Clorura de alil este un intermediar în sinteza glicerinei din propenă (pag. 191).

2) Substituția grupelor hidroxil cu halogen. Prin reacția alcoolului alilic cu trihalogenurile de fosfor rezultă compușii halogenați corespunzători.

$$CH_2=CH-CH_2OH \xrightarrow[H_3PO_3]{PBr_3} CH_2=CH-CH_2Br$$

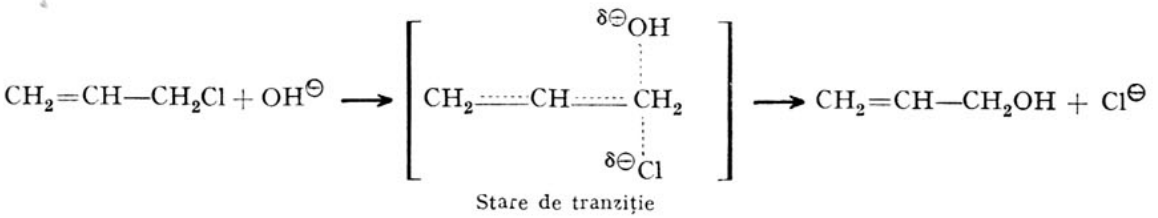
3) Adiția halogenilor la hidrocarburi cu duble legături conjugate. Alcadienele, ca butadiena, și cicloalcadienele, ca ciclopentadiena, adiționează cu ușurință halogeni conducînd la derivați dihalogenați cu ambii atomi de halogen în poziție alilică (pag. 115).



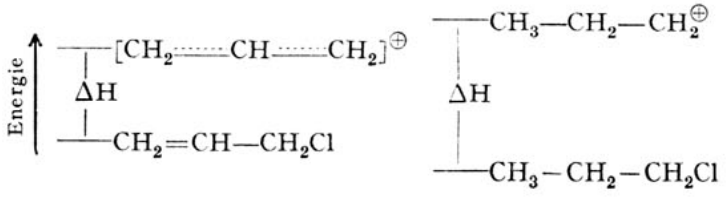
7.4.2. **Proprietăți chimice**

Reactivitatea mărită a atomilor de halogen din compușii alilici, în comparație cu aceea din compușii saturați, care se manifestă de exemplu prin ușoara substituție a atomului de halogen cu grupa hidroxil se explică prin ușurința cu care atomul de halogen ionizează (favorizînd reacțiile de tip S_N1 și mărind viteza reacțiilor de tip S_N2.

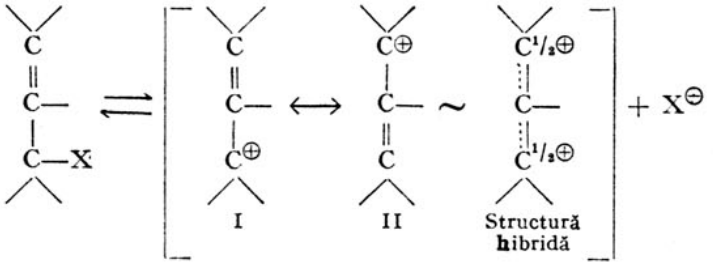
Mărirea vitezei reacțiilor S_N2 este cauzată de conjugarea orbitalului π al dublei legături cu orbitalul stării de tranziție.



Densitatea de electroni la centrul de reacție se micșorează stabilizînd starea de tranziție, cu alte cuvinte se micșorează energia de activare necesară atingerii stării de tranziție în comparație cu aceea a clorurii de propil. Energia de formare a cationului alilic este mai joasă decît cea necesară formării cationului propilic.



Pentru cationul alilic se pot prevedea două scheme de structură care sugerează stabilitatea structurii hibride cu delocalizare de electroni și explică reactivitatea ridicată în reacții S_N1.



Cînd structura electronică reală, a unui ion sau moleculă, este intermediară unor structuri limită numite *mezomere*, ce pot fi reprezentate prin formule clasice, fenomenul este numit *mezomerie*.

7.5. COMPUȘI HALOGENAȚI BENZILICI

7.5.1. Metode de obținere

Compușii halogenați de formulă generală $Ar-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X$ numiți benzilici, care au ca și cei alilici o reactivitate ridicată se obțin prin metode asemănătoare:

1) Prin substituția hidrocarburilor alchilaromatice în catena laterală cu clor sau brom la lumină, în absența catalizatorilor:

$$C_6H_5-CH_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\text{Clorură de benzil}}{C_6H_5-CH_2Cl} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \underset{\text{Clorură de benziliden}}{C_6H_5CHCl_2} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \underset{\text{Fenicloroform}}{C_6H_5CCl_3}$$

2) Prin substituția grupelor hidroxil din alcoolii benzilici folosind trihalogenuri de fosfor.

$$3C_6H_5-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[-H_3PO_3]{+PBr_3} 3C_6H_5-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

3) Prin adiția hidracizilor la arilalchene:

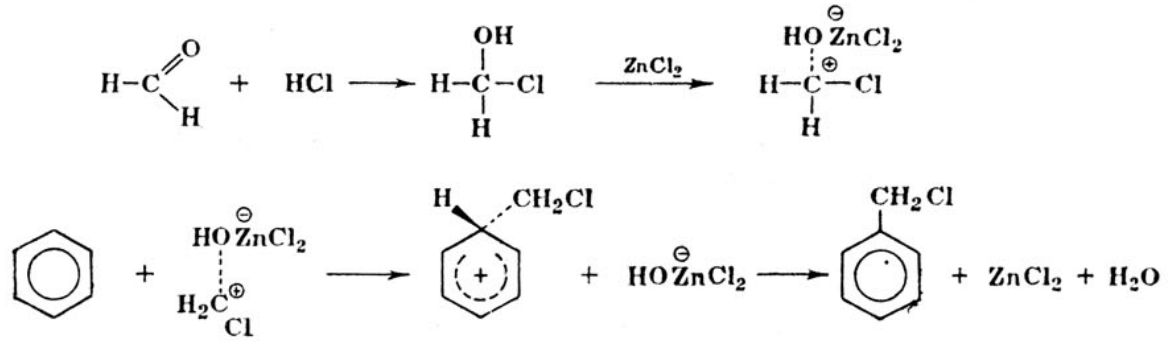
$$C_6H_5-CH=CH_2 \xrightarrow{HX} C_6H_5-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

4) Prin reacții de halometilare. Compușii aromatici pot reacționa cu aldehida formică și acid clorhidric sau bromhidric în prezență de clorură de zinc

(sau acid sulfuric) catalizator cînd se produce substituția unui atom de hidrogen cu o grupă halometilen —CH_2X, de exemplu:

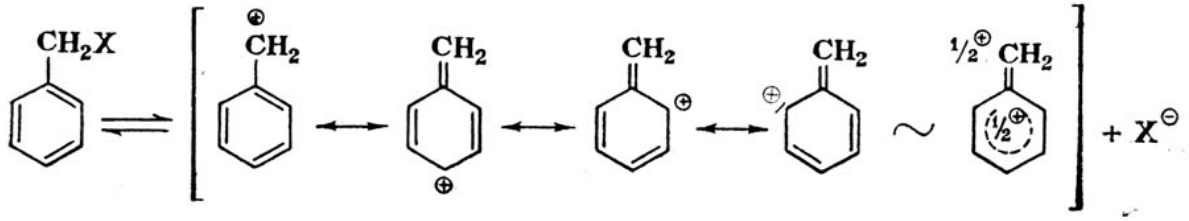
$$C_6H_6 + CH_2O + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} C_6H_5CH_2Cl + H_2O$$

Substituția electrofilă decurge probabil cu formarea intermediară a unui carbocation $^{\oplus}CH_2Cl$



7.5.2. Proprietăți chimice

Halogenurile de benzil au o reactivitate ridicată comparabilă cu a halogenurilor de alil, în reacțiile S_N1 și S_N2, datorită stabilizării de rezonanță a cationului benzilic.



7.6. COMPUȘI HALOGENAȚI VINILICI

7.6.1. Metode de obținere

a) Prin adiție de hidracizi la tripla legătură acetilenică în prezența $HgCl_2$— catalizator

$$CH \equiv CH + HCl \longrightarrow CH_2=CHCl; \quad \Delta H = -22{,}81 \text{ kcal/mol}$$

b) Prin eliminarea de hidracizi din derivații dihalogenați printr-o reacție de exemplu, de dehidroclorurare (pag. 173)

$$CH_2Cl—CH_2Cl \longrightarrow CH_2=CHCl + HCl$$

7.6.2. Proprietăți chimice

Clorura de vinil se caracterizează prin inerție în reacțiile S_N1 și S_N2. Astfel, nu reacționează cu o serie de reactanți cu care derivații halogenați cu reactivitate normală reacționează ca: $Ag^{\oplus}$, $HO^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, NH_3, $^{\ominus}CN$ și nu poate fi folosită în sinteza Friedel-Crafts.

Reactivitatea redusă a atomului de clor se datorește interacției legăturii duble (electronilor π) cu electronii p ai atomului de clor (pag. 159).

$$CH_2=CH-Cl \longrightarrow \overset{\ominus}{C}H_2-CH=\overset{\oplus}{C}l \quad \text{sau} \quad H_2C^{\delta\ominus}\cdots\cdots CH\cdots\cdots Cl^{\delta\oplus}$$

În schimb legătura dublă C=C este suficient de activă participînd la reacții de adiție și de polimerizare.

$$CH_2=CHCl \xrightarrow{HCl} CH_3-CHCl_2$$

$$CH_2=CHCl \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl-CHCl_2$$

$$n\ CH_2=CHCl \longrightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$$

7.7. COMPUȘI HALOGENAȚI AROMATICI (HALOGENURI DE ARIL)

7.7.1. Metode de obținere

1) Prin halogenarea directă a hidrocarburilor aromatice, în prezența acizilor Lewis (FeX_3, AlX_3 etc.) după reacții de substituție electrofilă S_E (pag. 134). Folosind cantități mari de clor se pot obține derivați polihalogenați, de exemplu, pînă la hexaclorbenzen.

Iodul nu reacționează direct cu hidrocarburile aromatice, decît în prezența unor oxidanți puternici ca H_2O_2 și H_2SO_4 care oxidînd anionii $I^{\ominus}$ la I_2, deplasează echilibrul în direcția iodurării.

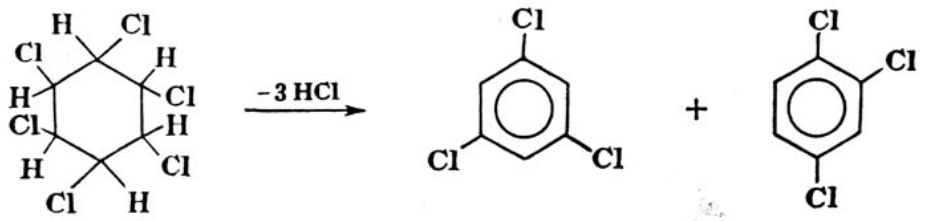
2) Prin descompunerea sărurilor de diazoniu în prezența sărurilor cuproase. Reacția decurge cu randamente mari cînd se dizolvă halogenura cuproasă în acid clorhidric sau bromhidric în care are loc și descompunerea sării de diazoniu (T. Sandmeyer, 1884).

$$[C_6H_5-N\equiv N]^{\oplus}\ Br^{\ominus} + HBr \xrightarrow{CuBr} C_6H_5Br + N_2 + HBr$$

Derivații iodurați se pot obține prin tratarea soluției acide a unei sări de diazoniu cu iodură de sodiu sau de potasiu la cald.

$$[Ar-N\equiv N]^{\oplus}Cl^{\ominus} + \overset{\oplus\ominus}{K}I \longrightarrow Ar-I + N_2 + KCl$$

3) Prin reacții de eliminare, ca de exemplu:

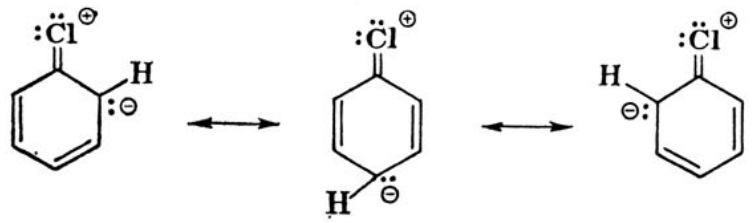


7.7.2. Proprietăți fizice

La halogenurile de aril, substanțe lichide sau solide, ca și la ceilalți compuși halogenați, temperaturile de fierbere și densitățile cresc de la derivații fluorurați la cei iodurați.

7.7.3. Proprietăți chimice

Legătura carbon-halogen are caracter parțial de dublă legătură, atomul de halogen fiind legat la atomul de carbon din nucleul aromatic prin patru electroni. De aceea lungimea legăturilor C-X este mai mică decît a legăturilor corespunzătoare din compușii halogenați alifatici (pag. 159).



De asemenea, halogenurile de aril au o reactivitate redusă față de reactanții nucleofili ($HO^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, NH_3, $^{\ominus}CN$) în comparație cu halogenurile alifatice.

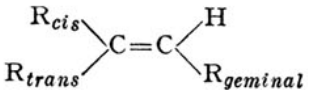
Datorită caracterului legăturii C-X, nu se poate produce ionizarea caracteristică mecanismului S_N1 și de aceea reacțiile de substituție nucleofilă în clasa arilhalogenurilor decurg după un mecanism S_N2.

7.8. CARACTERIZĂRI SPECTRALE ALE COMPUȘILOR HALOGENAȚI

În spectrele *IR* se constată frecvențe mult mai mici pentru legăturile C—X, în comparație cu cele pentru legăturile C—H, frecvențe care depind de natura atomului de carbon, primar, secundar sau terțiar și de modul de legare a halogenului, axial sau ecuatorial (la halogenurile cicloparafinice). Astfel $\nu_{C-F} = 1\,400—1\,000$ cm^{-1}, $\nu_{C-Cl} = 800 — 600$ cm^{-1}, $\nu_{C-Br} = 600 — — 500$ cm^{-1} iar $\nu_{C-I} \cong 500$ cm^{-1}.

Valorile deplasărilor chimice δ din spectrele de rezonanță magnetică protonică sînt mult influențate de natura atomului de halogen legat de radicalul hidrocarbonat. De exemplu, în halogenmetani de tipul CH_3X, deplasările chimice (δ *p.p.m.*) au valorile corespunzătoare pentru X = F, 4,26, X = Cl, 3,05, X = Br, 2,68, iar pentru X = I, 2,16.

Deplasările chimice ale protonului vinilic depind de poziția atomului de halogen. De exemplu, în compuși de formulă:



δ are valoarea 1, cînd clorul se găsește în poziția *geminală*, 0,12 pentru poziția *cis* și 0,03 cînd clorul se găsește în poziția *trans*.

7.9. REPREZENTANȚI

Clorura de metil CH_3Cl, (*T.t.* —103°C, *T.f.* —23,7°C) rezultă la clorurarea metanului sau prin tratarea metanolului cu acid clorhidric sub presiune. Este utilizată ca agent frigorific și ca agent de metilare (în sinteza organică).

Clorura de metilen CH_2Cl_2 (*T.t.* —97°C, *T.f.* 40°C) rezultă la clorurarea metanului. Este un lichid neinflamabil, folosit ca dizolvant pentru grăsimi și uleiuri, decapant pentru piese metalice, agent frigorific și la deparafinarea uleiurilor minerale (ca solvent selectiv). Are acțiune narcotică slabă.

Cloroformul, $CHCl_3$ (*T.f.* 62,1°C) este unul din produsele clorurării metanului. Se obține și prin acțiunea clorurii de var asupra aldehidei acetice sau asupra alcoolului etilic care este întîi oxidat (de clorura de var) la aldehidă acetică. Clorura de var transformă acetaldehida în tricloracetaldehidă (cloral). Aceasta este scindată hidrolitic (datorită mediului alcalin) în cloroform și sarea acidului formic:

$$CH_3—CHO + 3Cl_2 \longrightarrow Cl_3C—CHO \longrightarrow Cl_3CH + HCOONa$$

Acetona trece întîi în tricloracetonă $Cl_3C—CO—CH_3$ care se scindează în cloroform și acid acetic.

Cloroformul, lichid cu miros caracteristic, a fost primul compus organic folosit ca narcotic (1848). Sub influența luminii și a umezelii se oxidează dînd naștere fosgenului ($COCl_2$) gaz foarte toxic. Pentru evitarea oxidării, cloroformul se stabilizează cu alcool etilic absolut. Se folosește ca dizolvant pentru grăsimi și rășini, la fabricarea freonilor etc.

Iodoformul CHI_3 (*T.t.* 119°C) rezultă la tratarea etanolului sau acetonei cu o soluție de iod în hidroxid de sodiu. Reacția servește la identificarea prezenței grupelor $CH_3COO^{\ominus}$ sau a $CH_3—\underset{|}{C}HOH$.

Tetraclorura de carbon CCl_4 (*T.f.* 76°C), lichid neinflamabil, se fabrică prin clorurarea metanului. Se folosește ca solvent (pentru uleiuri, grăsimi, gudroane) și ca agent de stingere a incendiilor.

Derivații clorurați ai metanului se obțin într-o instalație la Combinatul chimic Borzești.

Clorura de etil C_2H_5Cl (*T.t.* —142°C, *T.f.* +12,2°C) se obține din alcool etilic și acid clorhidric în prezență de clorură de zinc sau prin adiția acidului clorhidric la etenă în prezență de acizi L e w i s. Este folosită ca narcotic și ca agent de etilare.

Clorura de vinil $CH_2=CHCl$ (*T.f.* —13,9°C) se obține industrial prin adiția acidului clorhidric la acetilenă la 120—170°C în prezența clorurii mercurice depusă pe cărbune activ, catalizator (pag. 169). Acest procedeu se aplică la Combinatul chimic Borzești și Uzinele chimice din Turda.

Un al doilea procedeu, mai eficient economic, folosește etena ca materie primă. Într-o primă etapă se obține dicloretanul prin:

— *clorurarea etenei* la 3,5 at în prezență de $FeCl_3$;

$$CH_2=CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl—CH_2Cl; \quad \Delta H = -48 \text{ kcal/mol}$$

— *oxiclorurarea etenei*, exotermă, cu aer și acid clorhidric (produs secundar de la cracarea dicloretanului) în prezența SiC, Al_2O_3 și $CuCl_2$, catalizatori la 350°C.

$$CH_2=CH_2 + 2HCl + 1/2O_2 \longrightarrow CH_2Cl—CH_2Cl + H_2O$$

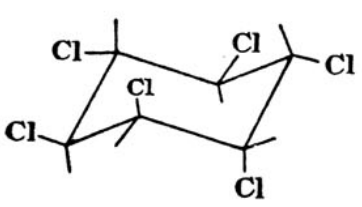
În a doua etapă are loc dehidroclorurarea termică (la 475—480°C a 1,2-dicloretanului:

$$CH_2Cl—CH_2Cl \longrightarrow CH_2=CHCl + HCl; \quad \Delta H = +16{,}2 \text{ kcal/mol}$$

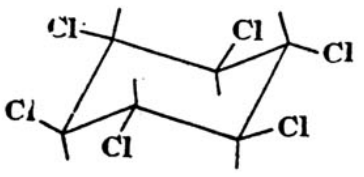
Acest procedeu este aplicat la Combinatul chimic de la Rîmnicu Vîlcea.

Clorura de vinil este monomerul folosit la obținerea policlorurii de vinil polimerul obținut în cantitatea cea mai mare.

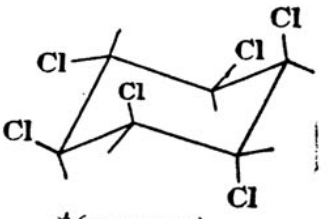
Hexaclorciclohexanul, hexacloranul obținut prin adiția clorului la benzen (pag. 139) este un amestec de cinci stereoizomeri (α, β, γ, δ, ε) din cei opt posibili, care se pot separa prin cristalizare fracționată sau prin metoda cromatografică.



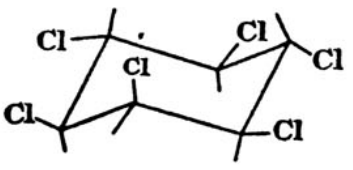
α (eeeeaa)
(T.t. 157°C)



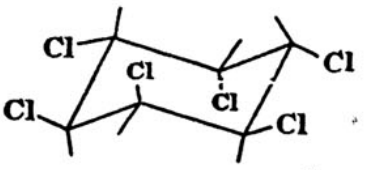
β (eeeeee)
(T.t. 309°C)



γ (eeeaaa)
(T.t. 112°C)



δ (eeeeea)
(T.t. 137°C)



ε (eeeeea)
(T.t. 217°C)

Izomerul γ cu activitatea insecticidă cea mai ridicată rezultă în proporție de 13% în timp ce izomerul α cu activitate de circa 5 000 ori mai redusă rezultă în proporție de 57—70%.

Izomerii hexaclorciclohexanului se deosebesc foarte puțin prin proprietățile lor chimice. Sînt foarte rezistenți la acțiunea luminii, a diferiților oxidanți, a acizilor tari și a apei în condiții obișnuite de temperatură.

Din cauza mirosului pătrunzător al produsului brut, conținînd amestecul de izomeri, (care face imposibilă utilizarea lui în apropierea alimentelor) se extrage din amestec, izomerul γ care are cea mai ridicată activitate și este lipsit de miros. De asemenea, izomerul γ este și cel mai volatil, fapt care face ca pe legumele și fructele tratate cu două săptămîni înainte de recoltare să nu rămînă depozit de insecticid.

Hexaclorciclohexanul (hexacloranul) se folosește ca insecticid sub forma unui concentrat de izomer γ, izomer γ pur sau în amestec cu diclordifeniltricloretanul (*D.D.T.*) cu care produce efect sinergetic *.

Difluordiclormetanul CF_2Cl_2(*T.t.* —155°C, *T.f.* —30°C). Este un gaz inflamabil și netoxic ce se obține prin acțiunea acidului fluorhidric asupra tetraclorurii de carbon (pag. 161). Este folosit în mașinile frigorifice sub numele de freon sau frigen.

Perfluoretena $F_2C=CF_2$ (*T.f.* —76,3°C) se obține prin piroliza difluorclormetanului:

$$2\,CHF_2Cl \xrightarrow{700°C} F_2C=CF_2 + 2HCl$$

La rîndul său difluorclormetanul se obține prin fluorurarea cloroformului cu acid fluorhidric anhidru în prezența $SbCl_5$ la 40—100°C și 30 kgf/cm².

$$CHCl_3 + 2HF \xrightarrow{SbCl_5} CHClF_2 + 2HCl$$

Prin polimerizarea tetrafluoretenei în emulsie se obține un produs macromolecular $(—CF_2—CF_2—)_n$ numit *teflon*, cu rezistență și stabilitate termică ridicate (temperatură de înmuiere 327°C și temperatură de descompunere peste 450°C) și cu inerție chimică mare.

* Toxicitate superioară sumei toxicităților celor două componente.

8

COMPUȘI HIDROXILICI

Prin înlocuirea atomilor de hidrogen ai hidrocarburilor cu grupe hidroxil —OH rezultă, teoretic, *alcooli, enoli sau fenoli* după cum radicalul hidrocarbonat legat de grupa hidroxil este un radical alchil și cicloalchil, vinil sau aril.

Compușii hidroxilici pot fi considerați și ca derivînd de la apă prin înlocuirea unui atom de hidrogen cu un radical organic.

Numele compușilor hidroxilici se obține prin adăugarea sufixului *ol*, sau a prefixului *hidroxi* la numele hidrocarburii corespunzătoare.

8.1. ALCOOLI MONOHIDROXILICI

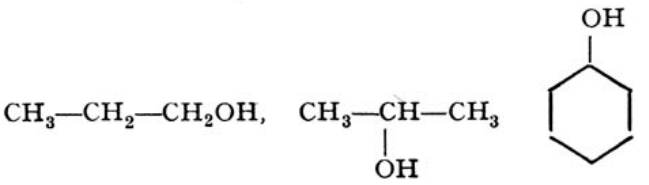
8.1.1. Clasificare și nomenclatură

După numărul de grupe hidroxil din moleculă alcoolii se împart în două mari grupe: alcooli monohidroxilici și alcooli polihidroxilici; (dioli, trioli, tetroli, pentitoli etc.).

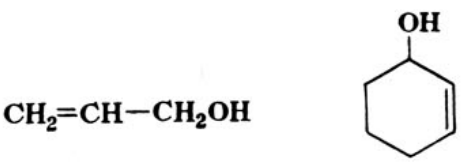
După felul atomului de carbon de care este legată grupa hidroxil alcoolii pot fi *primari, secundari* sau *terțiari*.

După natura radicalului de care este legată grupa hidroxil, alcoolii se împart în:

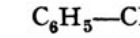
— *saturați*, aciclici sau ciclici;



— *nesaturați*, aciclici sau ciclici;



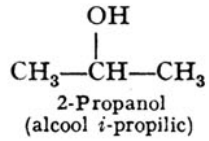
— *aromatici*,

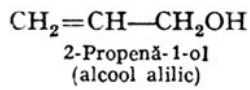


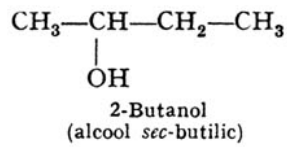
Denumirea alcoolilor se poate realiza în trei moduri diferite.

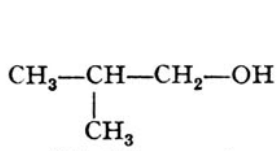
1) Conform regulilor recomandate de IUPAC, se alege catena cea mai lungă care conține grupa —OH și se numește alcan-ol, iar poziția grupei —OH se precizează prin cifra cea mai mică posibil. Pozițiile altor radicali sau substituenți din moleculă se indică tot prin cifre.

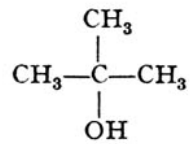
2) Uzual, alcooli sînt denumiți și precedînd prin cuvîntul *alcool* numele radicalului hidrocarburii cu același număr de atomi de carbon și structură, la care se adaugă sufixul *ic.*


2-Propanol
(alcool *i*-propilic)


2-Propenă-1-ol
(alcool alilic)


2-Butanol
(alcool *sec*-butilic)

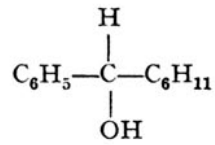

2-Metil-1-propanol
(alcool *i*-butilic)


2-Metil-2-propanol
(alcool *terț*-butilic)

Din exemplele date se observă că alcoolii pot fi primari, secundari sau terțiari după natura atomului de carbon de care este legată grupa hidroxil.

Al doilea sistem de nomenclatură prezintă inconvenientul că nu ține seama de natura atomului de care este legată grupa hidroxil. De exemplu, alcoolul izopropilic este un alcool secundar în timp ce alcoolul izobutilic este un alcool primar.

3) După o nomenclatură care permite o ușoară vizualizare a formulelor, alcoolii se pot considera ca derivați de substituție ai *carbinolului,* CH_3OH, sinonim pentru metanol, de exemplu:


Ciclohexilfenilcarbinol

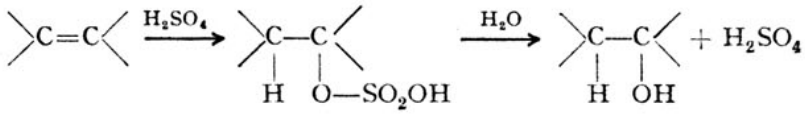
Radicalii monovalenți R—O sînt numiți alcooxil, (ex. metoxil, etoxil, butoxil etc.).

8.1.2. Metode de obținere

1) Hidroliza în mediu alcalin a compușilor monohalogenați (pag. 166).

2) Hidratarea alchenelor indirect (*a*) cu formarea intermediară a sulfaților acizi de alchil și *direct* (*b*).

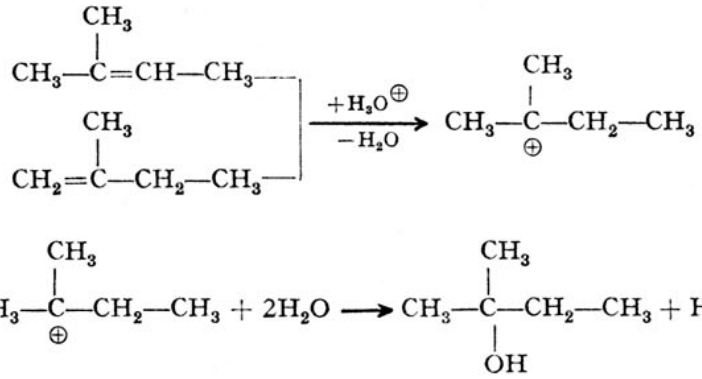
a) Acidul sulfuric concentrat se adiționează la alchene formînd sulfatul de alchil corespunzător care prin încălzire ulterioară cu apă sub influența acidului sulfuric, se hidrolizează.



Dacă alchena este asimetrică atunci adiția se petrece conform regulii lui M a r k o v n i k o v (pag. 100).

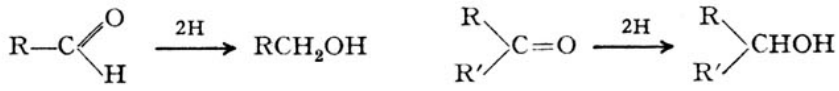
Alchenele terțiare ca izobutena, trimetiletena, sau metiletiletena pot adiționa apa în prezența acizilor tari, diluați, fără formarea intermediară a sulfatului acid de alchil.

Reacțiile de ordinul II față de alchenă și acid sînt catalizate de ionul hidroniu, care determină formarea unui carbocation intermediar.



b) Apa poate fi adiționată direct la etenă dacă se folosește un catalizator ce conține oxid de wolfram redus și oxid de zinc ca promotor depuși pe silice ca suport, la 250—300°C și 300 at sau un catalizator conținînd acid fosforic.

3) Reducerea aldehidelor și cetonelor care constă în adiția de hidrogen la grupa carbonil și rezultă alcooli primari și respectiv alcooli secundari:



Reducerea se poate realiza cu hidrogen provenit din sodiu metalic sau amalgam de sodiu în mediu apos, alcoolic sau eteric sau cu hidrogen molecular folosind un catalizator metalic (Ni, Pt, Pd).

În sintezele de laborator se poate folosi un reducător selectiv, hidrura de litiu și aluminiu, $LiAlH_4$, sub formă de soluții sau suspensii în eter etilic sau tetrahidrofuran.

$LiAlH_4$ reacționează cu apa sau alcoolii cu degajare de hidrogen. În soluție de eter se găsește sub formă de ioni solvatați $Li^{\oplus}AlH_4^{\ominus}$.

Cu cetonele are loc, ca urmare a adiției nucleofile bimoleculare, formarea unui ion alcooxid, care reacționează repede cu hidrura de aluminiu neutră

formînd un nou ion. Prin reacție analoagă cu încă trei molecule de cetonă și descompunere cu apă se formează alcoolul.

$$R_2C{=}O \xrightarrow{Li^{\oplus}AlH_4^{\ominus}} \left[\begin{array}{c} H \\ | \\ R_2C{-}O^{\ominus}Li^{\oplus} \\ AlH_3 \end{array}\right] \longrightarrow [R_2CHOAlH_3]^{\ominus}Li^{\oplus} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{3\,R_2C{=}O} (R_2CHO)_4Al^{\ominus}Li^{\oplus} \xrightarrow{4\,H_2O} 4\,R_2CHOH + Al(OH)_3 + LiOH$$

Reducerea compușilor nesaturați are loc selectiv, cu păstrarea dublei legături, de exemplu:

$$\underset{\text{aldehidă crotonică}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}C\begin{smallmatrix}\diagup H \\ \diagdown O\end{smallmatrix}} \xrightarrow[80\%]{0{,}25\ LiAlH_4} \underset{\text{alcool crotilic}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2OH}$$

4) Hidrogenarea acizilor grași, în exces de hidrogen, în prezența catalizatorilor de nichel sub presiune de 325 at și la circa 300°C.

$$CH_3{-}(CH_2)_n{-}COOH + 2H_2 \longrightarrow CH_3{-}(CH_2)_n{-}CH_2OH + H_2O$$

Industrial în țara noastră (la Combinatul chimic Borzești) se folosesc fracții de acizi grași (cu C_5—C_{18}) rezultați prin oxidarea parafinei.

Esterii acizilor organici se hidrogenează mai ușor decît acizii corespunzători, reacția putîndu-se realiza cu sodiu și alcool anhidru la fierbere. (*Metoda* Bouveault-Blanc).

$$R{-}COOCH_3 + 4[H] \longrightarrow R{-}CH_2OH + CH_3OH$$

Acizii grași sînt, de asemenea, reduși cu ușurință la alcooli cu ajutorul $LiAlH_4$.

5) Sinteze Grignard. Halogenurile organomagneziene se adiționează la dubla legătură carbonilică, în general cu randamente mari. Se formează o nouă legătură carbon-carbon, iar magneziul se transferă de la carbon la oxigen, mai electronegativ. Produșii de adiție la tratarea cu apă se descompun în alcooli și halogenură bazică de magneziu:

$$\overset{\delta-}{R}{:}\overset{\delta+}{Mg}X + R_2\overset{\delta+}{C}{=}\overset{\delta-}{O} \longrightarrow R_2\underset{\underset{R}{\vdots}}{C}{-}OMgX \xrightarrow{H_2O} R_3C{-}OH + Mg(OH)\,X$$

De la cetone se obțin alcooli terțiari, de la aldehide alcooli secundari iar de la aldehida formică alcooli primari.

Folosind diferite halogenuri organomagneziene (pag. 436) și diferite aldehide și cetone se poate obține un număr mare de alcooli.

Halogenurile organomagneziene reacționează cu derivații funcționali ai acizilor ca esteri și cloruri ale acizilor dînd alcooli.

$$CH_3{-}C\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown OCH_3\end{smallmatrix} + 2RMgX \xrightarrow[-MgX(OCH_3)]{} CH_3{-}\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C}}{-}OMgX \xrightarrow[-MgX(OH)]{+H_2O} CH_3{-}\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C}}{-}OH$$

Acizii organici nu conduc la alcooli întrucît ei descompun compușii organomagnezieni datorită hidrogenului activ pe care-l conțin.

8.1.3. Proprietăți fizice

Față de hidrocarburile cu mase moleculare apropiate, alcoolii prezintă diferențe mari ale proprietăților fizice. Astfel, alcoolii sînt mult mai puțin volatili, au densități mai mari și solubilități mai mari în apă decît hidrocarburile cu mase moleculare apropiate (tab. 16).

TABELA *16*

Constante fizice ale unor alcooli

		T.t., °C	*T.f.*, °C	ρ_4^{20}	n_D^{20}
Metanol	CH_3OH	−97,9	+64,72	0,7910	1,3305 (la 15°)
Etanol	$CH_3—CH_2OH$	−114,5	78,32	0,7893	1,3610
1-Propanol	$CH_3—CH_2—CH_2OH$	−127	97,17	0,8036	1,3850
2-Propanol	$CH_3—CHOH—CH_3$	−85,8	82,26	0,7851	1,3776
1-Butanol	$CH_3—(CH_2)_2—CH_2OH$	−90	117,7	0,8096	1,3991
2-Metil-1-propanol	$(CH_3)_2CH—CH_2OH$	−108	107,9	0,8019	1,3959
2-Metil-2-propanol	$(CH_3)_3COH$	+25,5	82,8	—	—
1-Pentanol	$CH_3(CH_2)_3—CH_2OH$	−78,8	138	0,817	1,4101
2-Metil-1-butanol	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH$		128	0,816	1,4192
1-Hexanol	$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$	−52	157,2	0,820	1,4133
1-Octanol	$CH_3(CH_2)_6—CH_2OH$	−15	194,5	0,822	1,4244
1-Decanol	$CH_3(CH_2)_8—CH_2OH$	+6	228	0,830	1,4372
1-Hexadecanol	$CH_3(CH_2)_{14}—CH_2OH$	+50	340		
Ciclohexanol	$C_6H_{11}—OH$	22,5	160	0,937	1,4610
2-Propen-1-ol	$CH_2=CH—CH_2OH$	−129	96,9	0,855	1,4134
Fenilmetanol	$C_6H_5—CH_2OH$	−15,3	205,4	1,044 (la 22,5°)	1,5373 (la 21,9°)
2-Feniletanol	$C_6H_5—CH_2—CH_2OH$		219,8	1,011	1,5337 (la 16,8°)
2-Propin-1-ol	$CH\equiv C—CH_2OH$	−17	114	0,9715	1,4306
Difenilmetanol	$(C_6H_5)_2CHOH$	68	298		
Trifenilmetanol	$(C_6H_5)_3COH$	164,2	380		

Alcoolii inferiori au temperaturi de topire foarte scăzute, nedeosebindu-se prin aceasta mult de hidrocarburi.

Temperaturile de fierbere scad pentru alcoolii izomeri în ordinea: alcooli primari > alcooli secundari > alcooli terțiari.

Solubilitatea în apă scade cu creșterea numărului de atomi de carbon din moleculă.

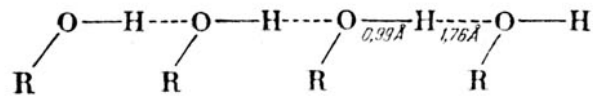
Ca și apa, alcoolii pot fi legați în rețeaua cristalină a unor săruri ca „alcooli de cristalizare" ca de exemplu:

$$CaCl_2 \cdot 4C_2H_5OH \text{ și } MgCl_2 \cdot 6C_2H_5OH.$$

Cu cît crește masa moleculară a alcoolilor cu atît scad diferențele dintre temperaturile lor de fierbere și ale hidrocarburilor cu același număr de atomi de carbon.

Anomaliile proprietăților fizice ale alcoolilor sînt asemănătoare cu ale apei, care are temperatura de fierbere foarte ridicată în comparație cu compușii cu hidrogen ai elementelor vecine oxigenului din sistemul periodic (NH_3, H_2S, HCl).

Proprietățile fizice deosebite ale alcoolilor (în comparație cu ale hidrocarburilor) se datoresc polarității grupei hidroxil care cînd este legată de un radical hidrocarbonat conferă moleculei un caracter polar. Aceasta duce la o atracție între molecule, la asocierea lor, care este pronunțată în starea solidă și lichidă. Asocierea se realizează între hidrogenul pozitiv al unei grupe hidroxil și oxigenul negativ al altei grupe hidroxil.



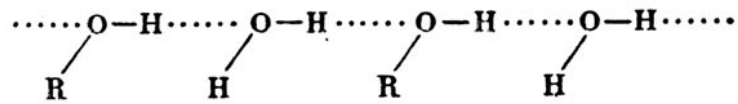
Se consideră că între molecule se formează legături slabe (cu 5—10 kcal/legătură), care nu modifică proprietățile chimice ale substanțelor ci numai unele proprietăți fizice. Aceste legături numite *legături de hidrogen* sînt mai puternice decît legăturile van der Waals dar rămîn mai slabe decît legăturile covalente.

Legătura de hidrogen H ... O are o lungime de 1,76 Å, mai mare decît a legăturii covalente O—H, care este de 0,99 Å.

În stare de vapori legăturile de hidrogen se desfac.

Formarea legăturilor de hidrogen se datorește faptului că sarcina pozitivă a atomului de hidrogen legat covalent, concentrată într-un volum mic, este ecranată la exterior, numai de doi electroni. De aceea ea exercită asupra electronilor neparticipanți de la un atom de oxigen de la o moleculă vecină o atracție ce duce la apropierea atomilor mai mult decît în cazul altor atomi din molecule diferite.

Solubilitatea mare în apă a alcoolilor inferiori, se datorește formării de legături de hidrogen cu moleculele de apă care au și ele moleculele asociate.



8.1.4. Caracterizări spectrale

Grupa —OH în *spectrele UV* este un auxocrom.

În *infraroșu* alcoolii prezintă frecvențele grupei hidroxil, perturbată de vecinătatea radicalului organic. Astfel, sînt caracteristice pentru alcooli (în stare de vapori sau soluții diluate) vibrațiile de valență ale legăturii OH (ν_{OH}), din domeniile 3 700—3 600 cm^{-1} și vibrațiile legăturii C—OH care apar între 1 250 și 1 000 cm^{-1}.

În soluții concentrate, în stare lichidă sau în stare solidă, datorită formării legăturilor de hidrogen, dispare banda ν_{OH} neasociat și apare o bandă nouă, mai largă și mai intensă, la frecvență mai joasă 3 400—3 200 cm^{-1} caracteristică legăturii —O—H ... O din moleculele alcoolului asociat.

În *spectrele RMN*, datorită legăturilor de hidrogen, deplasările chimice ale protonului din grupa OH, se manifestă la un cîmp mai mic (la δ mai mari) decît ale protonilor nelegați, cînd semnalul protonului grupei OH apare suprapus cu semnalul altor protoni făcînd dificilă interpretarea spectrului, el poate fi deplasat spre cîmpuri mai mari prin diluarea probei, deoarece prin diluare se desfac legăturile de hidrogen. În acest mod se pune în evidență și existența legăturilor de hidrogen intermoleculare.

8.1.5. Proprietăți chimice

8.1.5.1. Reacții datorate legăturii O—H

1) Alcoolii, ca și apa, au caracter amfoter. Față de indicatorii de *p*H sînt neutri. Cu unele metale se comportă ca acizi slabi. Constanta de ionizare, K_a, a etanolului este de 10^{-18}, apropiată de aceea a apei. Alcoolii pot fi transformați în săruri de sodiu numite alcooxizi prin tratare cu sodiu sau amidură de sodiu. Reacția este violentă dar poate fi controlată mai ușor decît cea corespunzătoare cu apa. (Nu se produce autoaprinderea hidrogenului ca în cazul reacției cu apa).

$$C_2H_5OH + Na \longrightarrow C_2H_5O^{\ominus}Na^{\oplus} + 1/2H_2$$

În funcție de aciditatea lor, alcoolii se așază în următoarea ordine: *primar* > *secundar* > *terțiar*. Astfel, etanolul este un acid mai puternic decît alcoolul *t*-butilic.

Alcooxizii metalelor alcaline, dizolvați în alcooli sînt ionizați, alături de ionii metoxid $CH_3O^{\ominus}$, butoxid $C_4H_9O^{\ominus}$ etc. găsindu-se ionii $Na^{\oplus}$ sau $K^{\oplus}$. În contact cu apa hidrolizează:

$$RO^{\ominus} + H_2O \longrightarrow R{-}OH + HO^{\ominus}$$

Excesul de apă deplasează echilibrul spre dreapta cu formarea completă a alcoolului.

Față de acizii puternici se comportă ca baze, comparabile ca tărie cu apa, formînd săruri. De exemplu, metanolul formează cu acidul bromhidric bromură de metilhidroxoniu:

$$CH_3{:}\ddot{O}{:}H + HBr \longrightarrow CH_3{:}\overset{\oplus H}{\ddot{O}}{:}H\ Br^{\ominus}$$

2) Formarea de eteri. Eliminarea de apă intermoleculară din alcooli, care se realizează numai în condiții energice, conduce la *eteri* (R'—O—R''). De exemplu:

$$2C_2H_5OH \xrightarrow[200^{\circ}C]{Al_2O_3} C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + H_2O$$

sau

$$C_2H_5—OH \xrightarrow[140°C]{H_2SO_4(H_3PO_4)} C_2H_5—O—C_2H_5 + H_2O$$

În această reacție se produce și ruperea unei legături C—OH, în urma formării intermediare a *sulfatului acid de etil*. Temperatura nu trebuie să depășească valoarea de 140°C întrucît la 160°C începe formarea de etenă (pag. 93) prin eliminarea de apă intramolecular.

3) Formarea de esteri. Eliminarea de apă dintre molecula unui alcool și molecula unui acid carboxilic conduce la *esteri*, de formulă generală $R'—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OR''$ (pag. 289).

$$R'—OH + H—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R'' \rightleftharpoons R''—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—R' + H_2O$$

Rezultă esteri și din reacția dintre un alcool și un acid anorganic (pag. 219). De exemplu:

$$CH_3—(CH_2)_n—CH_2OH + H_2SO_4 \overset{50°C}{\rightleftharpoons} \underset{\text{Sulfat acid de alchil}}{CH_3—(CH_2)_n—CH_2—O—SO_3H} + H_2O$$

Materia primă în acest caz este constituită din alcooli grași, n = 10—16, rezultați prin hidrogenarea acizilor grași. Esterii acizi rezultați la esterificare cu acid sulfuric monohidrat sînt neutralizați cu hidroxid de sodiu:

$$CH_3—(CH_2)_n—CH_2—O—SO_3H + NaOH \longrightarrow CH_3—(CH_2)_2—CH_2—O—SO_3^{\ominus}Na^{\oplus} + H_2O$$

Sarea de sodiu este componenta activă din detergenții biodegradabili (pag. 220). De asemenea, sărurile sulfaților acizi de alchil ai metalelor alcaline, de amoniu sau ale aminelor se folosesc ca emulgatori pentru emulsii de uz extern în farmacii.

8.1.5.2. Reacții datorate legăturii C—O

1) Substituția grupei OH *cu halogen*, prin tratarea alcoolilor cu hidracizi halogenați (pag. 161).

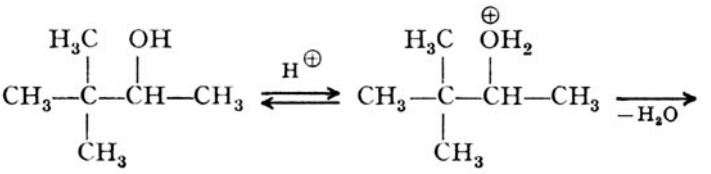
2) Eliminarea intramoleculară de apă, cu formarea de olefine (pag. 93).

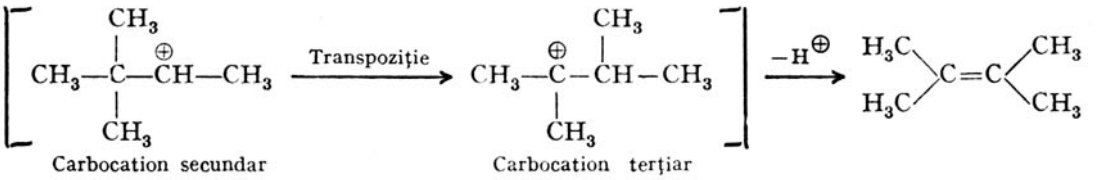
Reacția se poate realiza prin încălzirea alcoolului cu un acid tare (H_2SO_4, H_3PO_4) cînd rezultă esterul acid corespunzător, care la încălzire se descompune cu formarea olefinei și regenerarea acidului. Deshidratarea se poate realiza și direct folosind catalizatori solizi (Al_2O_3, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, ThO_2) la temperaturi de 300—400°C.

Eliminarea apei se realizează mai ușor la alcoolii terțiari și mai greu la cei primari, față de alcoolii secundari.

La eliminarea de apă se pot produce izomerizări, care duc la obținerea de olefine diferite de cele prevăzute ținînd seama de formula alcoolului.

De exemplu, la deshidratarea metil-*t*-butilcarbinolului în mediu acid, datorită stabilității mai mari a carbocationului terțiar are loc migrarea unei

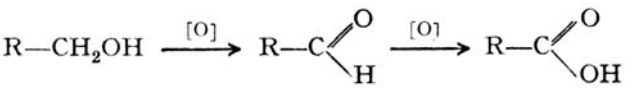


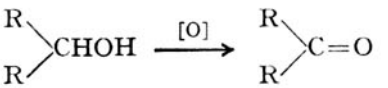


grupe metil (invers decît în transpoziția pinacolică pag. 190) în urma căreia prin desprinderea protonului rezultă tetrametiletena. Transpoziția este numită retropinacolică.

8.1.5.3 **Oxidarea**

Prin *oxidare* sau prin *dehidrogenare* alcoolii primari și secundari trec în compuși carbonilici. Alcoolii primari se transformă prin oxidare în aldehide, iar dacă oxidarea se realizează în condiții energice, în acizi; alcoolii secundari se transformă în cetone



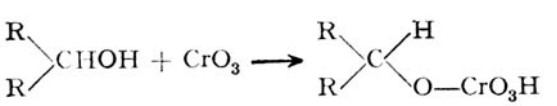


Alcoolii terțiari se oxidează greu și prin degradare trec în compuși cu mase moleculare mai mici ca urmare a ruperii legăturilor C—C.

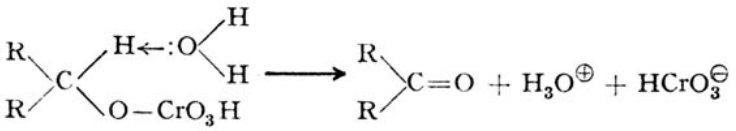
Dacă pe aceeași moleculă se găsesc două grupe OH, una legată de un atom de carbon primar sau secundar și alta de unul terțiar, la oxidare ultima rămîne neschimbată.

În laborator alcoolii se pot oxida cu acid cromic, H_2CrO_4 (obținut din CrO_3) sau cu bicromat de potasiu și acid sulfuric folosind ca solvent acidul acetic. Permanganatul de potasiu fiind mai energic oxidează alcoolii primari pînă la acizi.

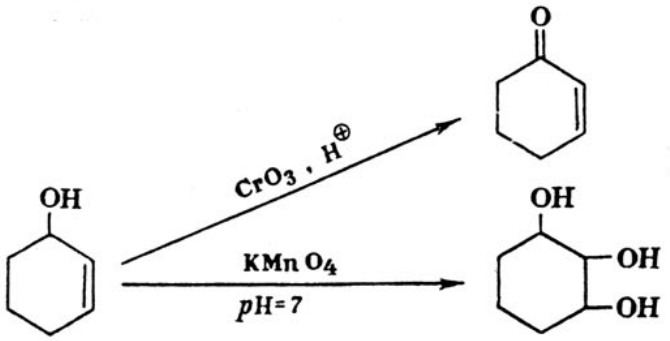
Studiile oxidării alcoolului izopropilic cu acid cromic au arătat că are loc formarea intermediară a unui cromat acid (care se poate izola la temperaturi joase).



Etapa a doua a reacției care decurge mai încet, constă în atacul unei baze, apa, la atomul de hidrogen din *alfa*, însoțit de eliminarea grupei $HCrO_3^-$ analog ca într-o reacție E_2 (pag. 164).



Acidul cromic oxidează selectiv alcoolii nesaturați la cetone nesaturate în timp ce permanganatul în mediu neutru atacă și dubla legătură.



Aldehidele sau cetonele se pot obține din alcooli și prin dehidrogenare catalitică. Alcoolii primari sînt transformați în aldehide în prezența cuprului metalic catalizator la 280—300°C.

$$R-CH_2OH \longrightarrow RCH=O + H_2$$

Alcoolii secundari ca izopropanolul se dehidrogenează la cetone în prezența ZnO, iar ciclohexanolul se dehidrogenează la ciclohexanonă pe un catalizator de zinc și fier la 400°C.

8.1.6. Reprezentanți

Metanolul (alcoolul metilic) CH_3OH (tab. 16) se obține în cantități mici prin distilarea uscată a lemnului, alături de mangal, un gaz combustibil, gudroane, acid acetic și acetonă. Astăzi metanolul se obține cu deosebire prin sinteză din oxid de carbon și hidrogen.

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH;\ \Delta H = -26{,}5 \text{ kcal.}$$

Conform principiului lui Le Châtelier, deplasarea echilibrului spre dreapta și deci creșterea conversiei, este favorizată de creșterea presiunii și scăderea temperaturii. În absența catalizatorilor practic reacția nu are loc, iar catalizatorii (conținînd ZnO) sînt activi numai la temperaturi ridicate; de aceea se lucrează la 400°C. Presiunea este de 400 at. La Combinatul chimic Victoria funcționează patru instalații care folosesc gaz de sinteză obținut din metan.

Metanolul este un lichid incolor cu greutate specifică 0,791. Este otrăvitor, provocînd orbirea și chiar moartea. Se utilizează ca solvent și în sinteze organice (mai ales la obținerea de esteri); cea mai mare cantitate este folosită la fabricarea aldehidei formice.

Etanolul (alcoolul etilic) C_2H_5OH, se obține industrial prin fermentația zaharurilor (pag. 472) proces cunoscut încă din antichitate.

Se pot folosi și metode chimice pentru obținerea etanolului care pleacă de la etenă, de exemplu, prin transformare în sulfat acid de etil urmată de hidroliză.

$$CH_2=CH_2 + HO-SO_3H \longrightarrow CH_3-CH_2-O-SO_3H \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH_2OH + H_2SO_4$$

sau care pleacă de la acetaldehidă (obținută din acetilenă) prin hidrogenare catalitică (pe nichel la 140°C).

Etanolul (tab. 16) este un lichid incolor, cu gust arzător, cu greutate specifică 0,789. Este miscibil cu apa în orice proporție. Este solvent pentru iod, fosfor, hidroxizi alcalini, compuși organici, unii compuși macromoleculari, dar precipită albumina, gelatina și alte proteine.

În cantități mici este stupefiant iar în cantități mari este toxic*.

Etanolul se folosește la prepararea băuturilor alcoolice (spirtoase), ca dizolvant pentru lacuri și coloranți, la fabricarea explozivilor, la prepararea unor medicamente, la fabricarea eterului etilic, la conservarea preparatelor anatomice, ca dezinfectant, în parfumerie, la fabricarea termometrelor, combustibil etc.

1-**Propanolul,** $CH_3-CH_2-CH_2-OH$, lichid incolor cu miros plăcut se extrage din *fuzel* (amestec de alcooli rezultat la fermentația alcoolică a zaharurilor) și se folosește ca solvent.

1-**Butanolul, alcoolul butilic normal,** $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$; lichid incolor, este izomerul cel mai important din cei patru alcooli butilici. Se obține prin fermentație din amidonul de porumb sau de orez alături de etanol și acetonă și prin hidrogenarea butiraldehidei (rezultată prin oxosinteză pag. 227). Este utilizat ca solvent pentru lacuri, la fabricarea unor esențe de fructe și în parfumerie.

2-**Butanolul, alcoolul butilic secundar,** $CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$, lichid, ce se obține din butene, este folosit (la Ploiești) la obținerea metil-etil-cetonei (MEC), pe lîngă utilizările similare cu ale alcoolului *n*-butilic.

3-**Metil-1-butanolul, alcoolul izoamilic,** $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2OH$ este unul din cei opt alcooli amilici izomeri; se găsește în mușețel și se izolează din fuzel împreună cu izomerul său 2-*metil*-1-*butanolul* amestecul lor folosindu-se ca solvent și la obținerea unor esențe de fructe.

1-**Hexadecanolul, alcoolul cetilic,** $CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$, produs solid (tab. 16), se obține prin hidrogenarea catalitică (pe un catalizator de oxid de cupru-crom) sub presiune (100—200 at.) și la temperatură ridicată (200—250°C) a acidului palmitic.

Se folosește în tehnica farmaceutică ca excipient la prepararea unguentelor fiind un emulgator neionic.

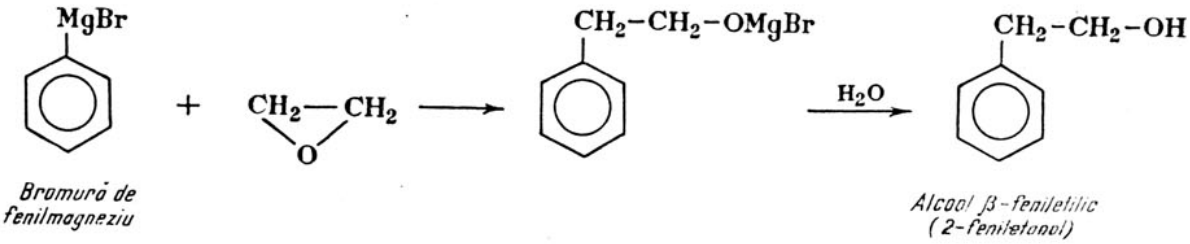
2-**Propin-1-olul, alcoolul propargilic,** (tab. 16), compus lichid, se obține printr-o sinteză R e p p e) din acetilenă și formalină (la 5 at. și 100°C) în prezență de acetilură de cupru catalizator:

$$HC\equiv CH + CH_2O \longrightarrow HC\equiv C-CH_2OH$$

* Organizația mondială a sănătății (OMS) clasează alcoolul etilic în rîndul drogurilor.

Prezintă reacțiile triplei legături, ale grupei hidroxil și ale hidrogenului activ (acetilenic), care poate fi substituit cu metale (Cu, Ag) cu formarea de acetiluri explozive. Este folosit în sinteza organică.

2-Feniletanolul, alcoolul β-feniletilic, (tab. 16), se găsește în uleiul de trandafir. Se poate obține prin acțiunea oxidului de etilenă asupra bromurii de fenil magneziu (*reactiv* Grignard) pag. 438):



Este folosit în tehnica farmaceutică drept conservant al soluțiilor oftalmice și în parfumerie pentru mirosul său de trandafiri.

Fenilmetanolul, alcoolul benzilic, C_6H_5—CH_2OH, (tab. 16), lichid mai greu decît apa cu miros aromat, insolubil în apă, se obține prin hidroliza clorurii de benzil în mediu bazic. Este utilizat ca și esterii săi în parfumerie.

2-Propen-1-olul, alcoolul alilic, (tab. 16), $CH_2 = CH—CH_2OH$, lichid incolor, miscibil cu apa în orice proporție, se obține prin hidroliza clorurii de alil, rezultată la rîndul său prin clorurarea propenei:

$$CH_2=CH—CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CH_2=CH—CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{+H_2O} CH_2=CH—CH_2OH$$

Esterii alcoolului alilic sînt folosiți ca monomeri la obținerea de produși macromoleculari.

Ciclohexanolul, $C_6H_{11}OH$, lichid incolor (tab. 16), uleios, cu miros de camfor, se obține prin hidrogenarea fenolului în fază gazoasă la 130—150°C, pe catalizator de nichel la 18—20 at (Procedeu aplicat la Uzina de fire și fibre sintetice-Săvinești). Este folosit ca solvent și în cantități mari la obținerea ciclohexanonei (necesară fabricării caprolactamei).

Difenilmetanolul sau difenilcarbinolul numit benzhidrol (tab. 16) se poate sintetiza din bromură de fenil magneziu și benzaldehidă,

$$C_6H_5—CHO + C_6H_5—MgBr \longrightarrow C_6H_5—CH\begin{matrix}C_6H_5\\OMgBr\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} C_6H_5—CHOH—C_6H_5$$

De asemenea poate fi obținut prin bromurarea difenilmetanului la difenilbrommetan și hidroliza acestuia, sau prin reducerea cetonei corespunzătoare, (benzofenona, pag. 345) cu amalgam de sodiu, sau catalitic.

Datorită poziției sale față de inelele benzenice, grupa OH din benzhidrol poate fi substituită ușor de brom din acidul bromhidric. La distilarea benzhidrolului se elimină apă cu formarea eterului benzhidrolului.

Trifenilmetanolul sau trifenilcarbinolul (tab. 16) se poate obține din bromură de fenilmagneziu și benzofenonă sau prin hidroliza trifenilclormetanului. Grupa OH din trifenilcarbinol este mai mobilă decît în difenilcarbinol. Prin încălzirea trifenilcarbinolului cu alți alcooli se obțin eteri micști ca, de exemplu, $(C_6H_5)_3C—O—CH_3$.

8.2. ALCOOLI DI- ŞI POLIHIDROXILICI

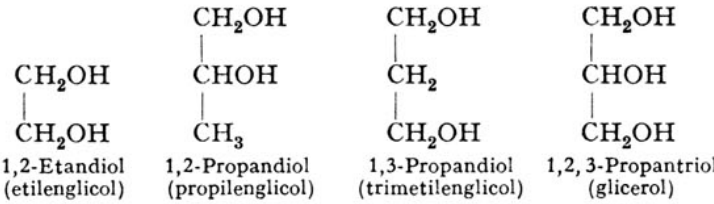
Alcoolii polihidroxilici sînt *compuşi polifuncţionali.*

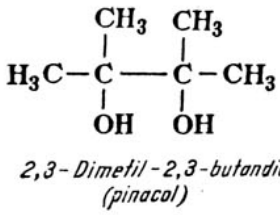
În astfel de compuşi datorită interacţiei dintre grupele funcţionale apar proprietăţi noi diferite de ale compuşilor monofuncţionali cu aceeaşi funcţiune.

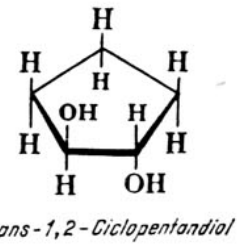
8.2.1. Nomenclatură

Numele alcoolilor polihidroxilici rezultă, conform regulilor IUPAC, prin intercalarea particulei di, tri, tetra etc. între denumirea hidrocarburii şi sufixul *ol.*

Alcoolii dihidroxilici sînt numiţi glicoli. Importanţă deosebită au glicolii cu grupe hidroxil vecine, 1,2-glicoli.







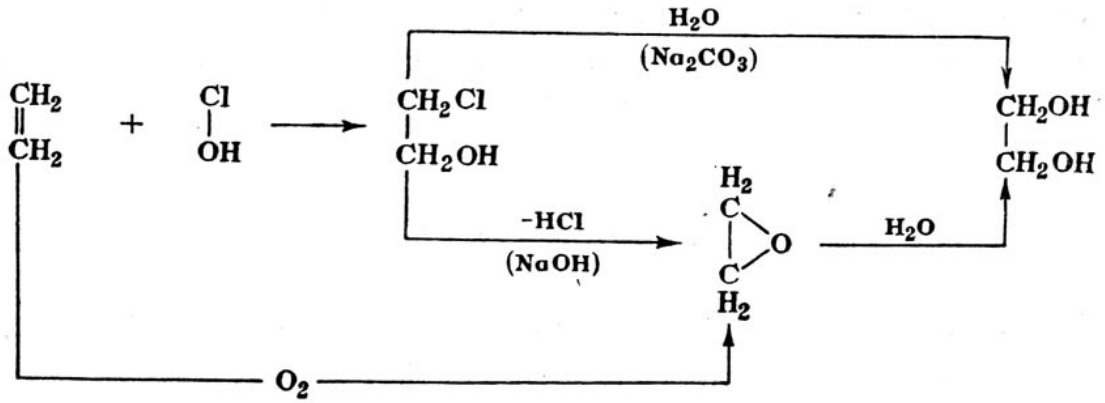
8.2.2. Metode de obţinere

Alcoolii cu două grupe hidroxil în moleculă sînt numiţi *dioli* sau *glicoli*; ei se obţin prin metode analoage cu ale alcoolilor monohidroxilici sau prin metode speciale.

1) Prin hidroliza în mediu alcalin a derivaţilor polihalogenaţi cu atomi de halogen legaţi la atomi de carbon diferiţi. Viteza de reacţie fiind mică, datorită insolubilităţii derivatului halogenat în apă, se transformă, de exemplu, derivatul dihalogenat într-un diacetat şi apoi se realizează hidroliza în mediu alcalin:

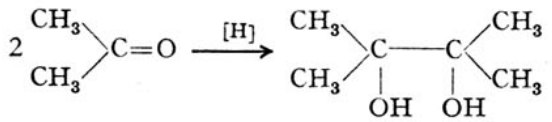
$$\begin{array}{l}CH_2Br\\|\\CH_2Br\end{array} + 2\ KOOCCH_3 \xrightarrow[-KBr]{} \begin{array}{l}CH_2-OOCCH_3\\|\\CH_2-OOCCH_3\end{array} \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{l}CH_2OH\\|\\CH_2OH\end{array} + 2CH_3COOH$$

2) Prin hidroliza halohidrinelor sau prin transformarea halohidrinelor în etilen-oxizi sau epoxizi, prin tratare cu baze și apoi prin adiția de apă la epoxizi în mediu acid:



Oxidul de etilenă se poate obține și prin oxidarea directă a etilenei cu aer (la 220—280°C), folosind un catalizator de argint.

3) Glicoli terțiari se pot obține *prin reducerea incompletă a cetonelor* (cu amalgam de Al sau Mg, cu Zn sau Na) însoțită de condensare, reacție numită *condensare pinacolică*. De exemplu, din acetonă se obține glicolul diterțiar, *pinacolul*:



4) Prin reducerea hidroxialdehidelor și hidroxicetonelor se obțin dioli. Monozaharidele care sînt polihidroxialdehide și polihidroxicetone, se reduc la polioli (pag. 449).

5) Prin hidrogenarea esterilor acizilor dicarboxilici se obțin dioli cu grupele hidroxil îndepărtate. De exemplu, din esterul acidului succinic rezultă 1,4-butandiol iar din esterul acidului adipic rezultă 1,6-hexandiol.

8.2.3. Proprietăți fizice

Cu creșterea numărului de grupe hidroxil, dispare mirosul caracteristic alcoolilor monohidroxilici, apare gustul dulce și scade toxicitatea. De asemenea, crește temperatura de fierbere datorită asocierilor moleculare (*T.f.* pentru etanol 78°C, pentru etilenglicol 120°C, iar pentru glicerină 290°C).

8.2.4. Proprietăți chimice

Diolii și poliolii dau reacții caracteristice alcoolilor monohidroxilici dar și reacții specifice.

1) Prin reacție cu metalele alcaline se pot obține mono-, di- sau polialcooxizi. De exemplu, de la etilenglicol se poate obține un glicoxid monosodic și unul disodic:

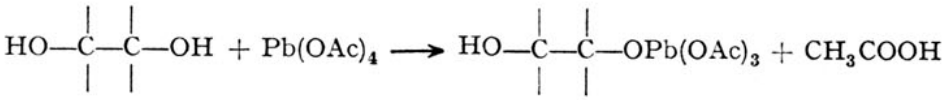
CH_2OH-CH_2ONa și $CH_2ONa-CH_2ONa$.

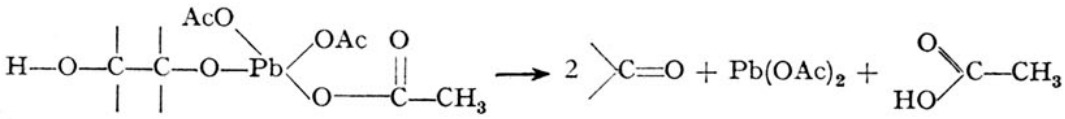
2) La oxidare se obține un amestec de produse ce depind de natura diolilor și de agentul de oxidare. Cel mai ușor se oxidează alcoolii primari. La oxidarea energică (cu acid azotic) a etilenglicolului se obțin următoarele produse:

CHO | CH_2OH	CHO | CHO	COOH | CH_2OH	COOH | CHO	COOH | COOH
Aldehidă glicolică	Glioxal	Acid glicolic	Acid glioxilic	Acid oxalic

Prin oxidare blîndă (cu tetraacetat de plumb sau cu acid periodic) oxidarea 1,2-diolilor conduce prin ruperea legăturii C—C, la aldehide sau cetone.

Se consideră că se formează un glicoxid de plumb care se descompune după un mecanism concertat intramolecular

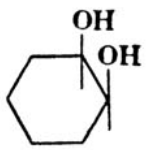




3) Prin tratare cu acid clorhidric gazos se înlocuiește o singură grupă OH, obținîndu-se clorhidrine (de ex. $HOCH_2—CH_2Cl$ sau $HO—CH_2—CHOH—CH_2Cl$), a doua grupă OH putînd fi înlocuită numai cu agenți puternici ca PCl_5.

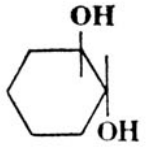
4) Alcoolii polihidroxilici conținînd grupe hidroxil vecine (1,2-diolii sau α-diolii) măresc aciditatea acidului boric, (fapt constatat prin măsurarea conductibilității electrice) ca urmare a formării unui anion complex (cu structură spiranică):

Dintre diolii ciclici cu grupe hidroxil vecine numai izomerul *cis* prezintă această proprietate. (B o e s e k e n).



cis-Ciclohexandiol

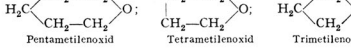
mărește aciditatea acidului boric.



trans-Ciclohexandiol

nu acționează asupra acidității acidului boric.

5) Prin deshidratarea diolilor se obțin eteri ciclici ca pentametilenoxidul din 1,5-pentandiol (δ-glicol), tetrametilenoxidul sau *tetrahidrofuranul* din 1,4-butandiol (γ-glicol) și trimetilenoxidul din 1,3-propandiol (β-glicol):

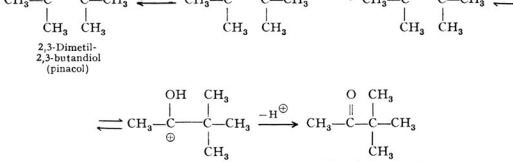


Oxidul de etilenă nu se obține prin deshidratarea 1,2-glicolului (α-diolului) ci prin oxidarea etenei (pag. 188).

6) Prin eliminare de apă din α-dioli (în prezența H_2SO_4, $ZnCl_2$) rezultă în locul alcoolilor nesaturați, aldehide și cetone. În locul alcoolului vinilic care este instabil, se obține din etilenglicol, acetaldehidă:

$$HOCH_2—CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} [CH_2=CHOH] \longrightarrow CH_3—CHO$$

La deshidratarea în mediu acid a glicolilor 1,2-diterțiari cum este pinacolul, se produce o transpoziție intramoleculară numită *transpoziție pinacolică*, ce are ca urmare formarea pinacolonei. Are loc formarea intermediară a unui ion de carboniu care suferă o rearanjare prin deplasarea unei grupe CH_3, cu perechea sa de electroni dînd o specie nouă mai stabilă cu dublă legătură carbon—oxigen.



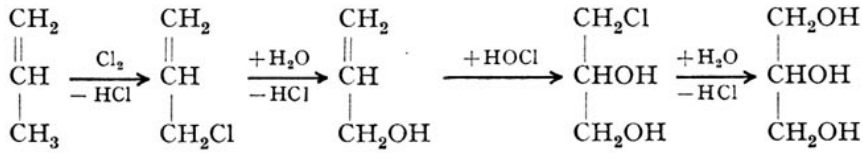
Transpoziția pinacolică nu depinde de natura grupei care migrează.

8.2.5. Reprezentanți

Etilenglicolul, lichid incolor, vîscos, cu gust dulceag, se obține industrial pornind de la etenă prin intermediul oxidului de etenă (la Brazi). Este folosit ca lichid antigel în radiatoarele automobilelor și la sinteza polietilenglicol-tereftalatului din care se obțin fibre sintetice.

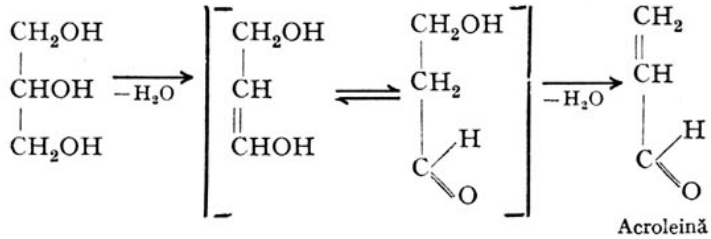
Glicerolul, numit încă și **glicerină,** este un lichid cu gust dulce, vîscos, ce cristalizează foarte greu ($T.t. = 20°C$). Este higroscopic. Se obține mai ales prin saponificarea grăsimilor (pag. 294). Prin sinteză se obține por-

nind de la propenă care prin clorurare este trecută în clorură de alil; aceasta prin hidroliză trece în alcool alilic de la care prin adiție de acid hipocloros se obține monohalohidrina glicerinei iar prin hidroliza ei rezultă glicerina:



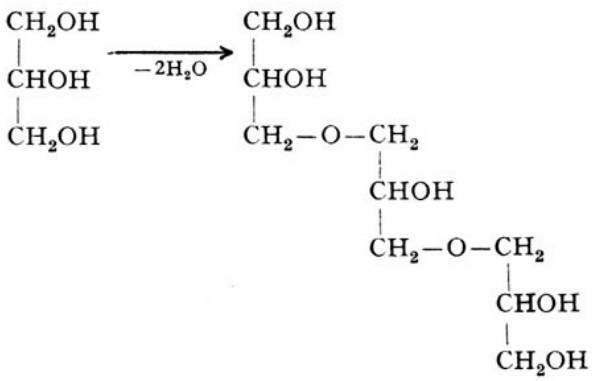
De asemenea, glicerina se poate obține prin fermentație alcoolică (pag. 475).

Prin încălzire la o temperatură sub cea de fierbere, la presiune normală, glicerina se deshidratează trecînd în *acroleină*. Deshidratarea este favorizată de prezența acidului sulfuric sau a sulfatului de potasiu.



Acroleină

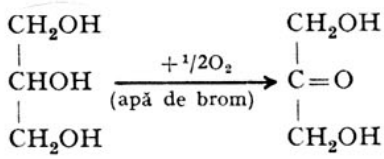
Dacă încălzirea glicerinei se realizează la 220—240°C, sub vid (180—200 mm Hg), are loc o policondensare cu formarea triglicerinei:



Triglicerină

Prin esterificarea triglicerinei cu acizi grași se obțin emulgatori (pag. 289).

Cu apă de brom, glicerina se oxidează la dihidroxiacetonă

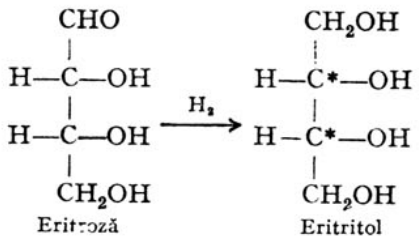


Determinînd iodometric excesul de reactiv se poate doza astfel glicerina.

Glicerina este întrebuințată ca solvent și excipient în tehnica farmaceutică. Avînd acțiune bactericidă se folosește drept conservant pentru siropuri. În soluție apoasă este folosită ca emolient al epidermei și la tratamentul varicelor.

Tetritolul sau **eritritolul** (1, 2, 3, 4,-**tetrahidroxibutanul**) compus solid de culoare albă, care avînd doi atomi de carbon asimetric cu substituenți iden-

tici (ca în acidul tartric) poate exista în două forme optic active cu racemicul respectiv și o formă *mezo* inactivă. Se poate obține prin reducerea monozaharidelor corespunzătoare (tetrozelor, pag. 449), de exemplu a eritrozei:



Eritritolul optic inactiv se găsește sub formă de esteri în unii licheni.

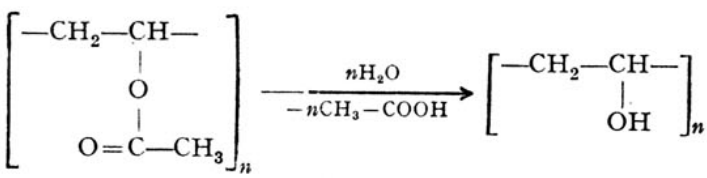
Pentaeritritolul, 2,2-**bis-hidroximetil**-1,3-**propandiolul,** $C(CH_2OH)_4$, solid solubil în apă, se poate obține prin reacția acetaldehidei cu formalaldehidă în prezența hidroxidului de calciu. Este folosit la obținerea explozivilor și a tetranitratului său, medicament vasodilatator.

Pentitolii, $HOCH_2(CHOH)_3CH_2OH$ și *hexitolii,* $HOCH_2(CHOH)_4CH_2OH$, sînt solizi, cristalizați solubili în apă, cu gust dulce. Se obțin din monozaharidele corespunzătoare prin reducere.

D-Manitolul sau **manita** (pag. 449) este un produs cristalin solubil în apă. Se obține industrial prin reducerea electrolitică a *D*-manozei (pag. 458). Are acțiune laxativă și diuretică.

D-Sorbitolul sau **sorbita** este un hexitol izomer cu *D*-manitolul (pag. 449); este un produs cristalin, dulce, foarte solubil în apă. Se folosește ca diuretic și laxativ.

Alcoolul polivinilic, rezultă prin hidroliza poliacetatului de vinil:



Este insolubil în solvenți organici, dar solubil în apă, cu care formează soluții foarte vîscoase. Se întrebuințează la fabricarea de filme rezistente mecanic, în imprimerie, ca emulgator, și ca stabilizator al suspensiilor în tehnica farmaceutică.

Inozitolul, 1, 2, 3, 4, 5, 6-**hexahidroxiciclohexanul,** poate exista teoretic sub forma a opt izomeri *cis-trans*. Unii din izomeri se găsesc în plante sub formă de eteri monometilici sau sub formă de esteri cu trei molecule de acid fosforic, ca săruri de calciu sau de magneziu.

1. Cis-Inozitol 2. Epi-Inozitol 3. Alo-Inozitol 4. Mezo-Inozitol

5. Muco-Inozitol 6. Neo-Inozitol 7. + Inozitol -Inozitol 8. Scilo-Inozitol

Dintre cei opt izomeri numai izomerul șapte are o formulă asimetrică și în consecință se poate scinda în enantiomeri (pag. 324). *Mezo*-inozitolul se găsește în mușchii animalelor și ai omului.

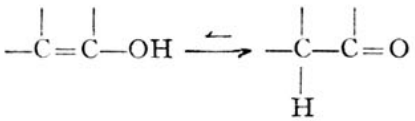
Quercitolul, 1, 2, 3, 4, 5-pentahidroxiciclohexanul poate exista sub forma a 10 stereoizomeri dintre care șase sînt racemici scindabili în enantiomeri, iar patru sînt forme *mezo* (pag. 328). Din ghindă s-au izolat forme optic active.

8.3. ENOLI

O structură moleculară în care o grupă —OH este legată de un atom de carbon interesat într-o dublă legătură C=C este denumită *enol* (cuprinznîd *en* pentru dubla legătură C=C și *ol* pentru alcool).

La încercarea de a obține compuși cu structură enolică se obțin adesea compuși cu grupe carbonil, C=O, compuși cu structură cetonică.

De fapt între compuși cu cele două structuri există un echilibru deplasat mult în favoarea structurii cetonice.

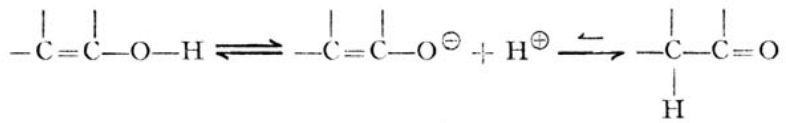


Structură *enol* Structură *ceto*

Astfel, la hidratarea acetilenei se formează alcool vinilic, care trece într-un amestec de echilibru ce conține aproape în întregime acetaldehida.

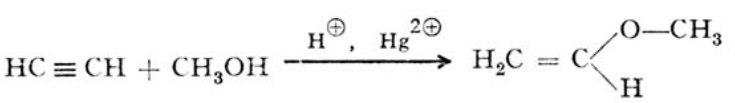
Căldura de formare a acetaldehidei este cu 15 kcal/mol mai mare decît a alcoolului vinilic.

Trecerea rapidă a grupei hidroxil în grupa carbonil se datorește polarității legăturii O—H, care permite desprinderea ușoară a protonului de oxigen. Acesta se poate atașa din nou la oxigen cu refacerea enolului, sau se poate atașa la atomul de carbon cu formarea unui compus carbonilic.



Transformarea a două forme izomere cu viteză mare una în alta este numită *tautomerie*. Cînd cele două forme diferă între ele prin poziția unui atom de hidrogen și a unei duble legături tautomeria este numită *ceto-enol*.

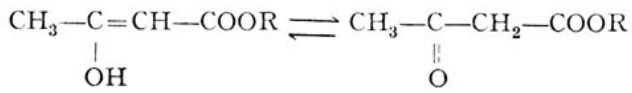
Esterii și eterii alcoolului vinilic sînt stabili și rezultă prin adiția la acetilenă, de exemplu, a acidului acetic (pag. 110) și corespunzător, a unui alcool:



Metilvinileter

De asemenea, dacă la al doilea atom de carbon interesat în dubla legătură a alcoolului vinilic sînt legate grupe de atomi cum sînt carbonilul, carboxilul sau nitro, care stabilizează dubla legătură dintre atomii de carbon, se poate pune în evidență forma enolică ca de exemplu în esterul acetilacetic.

Forma enolică se găsește însă în echilibru dinamic cu forma cetonică.



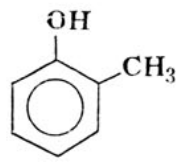
Esterul acetilacetic reacționează cu reactanți caracteristici grupei carbonil dar și cu reactanți caracteristici grupei hidroxil.

La esterul acetilacetic forma enolică, forma care a putut fi și izolată (dar care la păstrare se tautomerizează) este stabilizată atît prin conjugarea dublei legături enolice cu grupa carbonil cît și prin legătura de hidrogen dintre grupa hidroxil și oxigenul grupei carbonil.

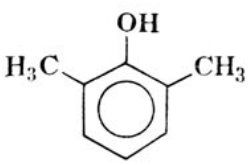
Existența celor două forme tautomere se poate pune ușor în evidență prin spectrometria *RMN* și de IR ca în cazul 1,3-dicetonelor (pag. 246).

8.4. FENOLI MONOHIDROXILICI

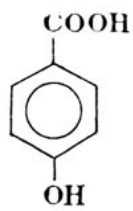
Fenolii au o grupă hidroxil legată direct de un inel aromatic. Ei sînt denumiți după cel mai simplu reprezentant al clasei fenolul. Metilfenolii sînt denumiți crezoli iar dimetilfenolii xilenoli. Uneori, fenolii sînt denumiți ca *hidroxi-compuși*; de exemplu:



o-Crezol



2,6-Dimetilfenol (2,6-Xilenol)

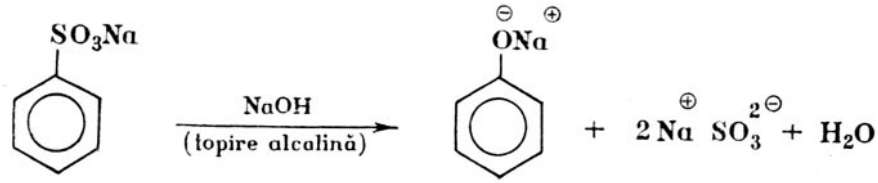


Acid p-hidroxibenzoic

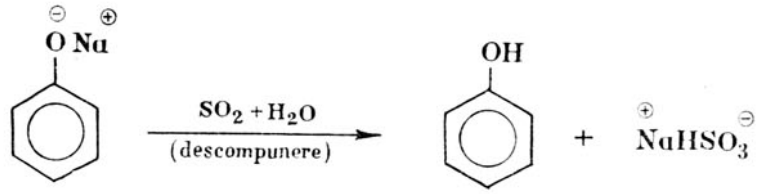
8.4.1. Metode de obținere

1) Cantități importante de fenoli, crezoli (*o*-, *m*- și *p*-metilfenoli) și *xilenoli* (dimetilfenoli) *se separă din gudroanele rezultate la distilarea uscată a cărbunilor.* Pentru aceasta fracțiile de gudroane sînt tratate cu soluții de hidroxid de sodiu, iar soluțiile de fenoxizi de sodiu separate de hidrocarburi cu care nu sînt miscibile. Fenolii sînt apoi precipitați prin tratare cu acid sulfuric și purificați prin distilare.

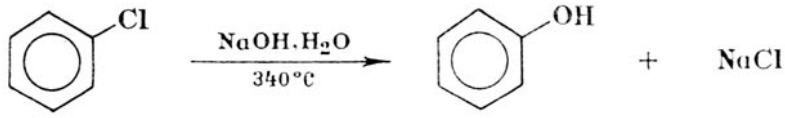
2) Prin tratarea sărurilor de sodiu ale acizilor sulfonici aromatici cu hidroxid de sodiu (la 250—350°C).



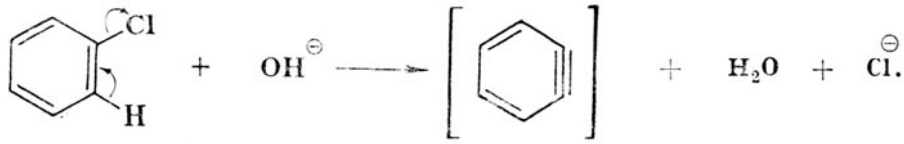
Fenoxidul de sodiu rezultat este tratat cu un acid mai puternic decît fenolul (pentru a-l deplasa pe acesta din combinații), acidul sulfuros. Rezultă pe lîngă fenol, bisulfit de sodiu care este folosit la transformarea acidului benzensulfonic în sare de sodiu și eliberarea de acid sulfuros care este refolosit.



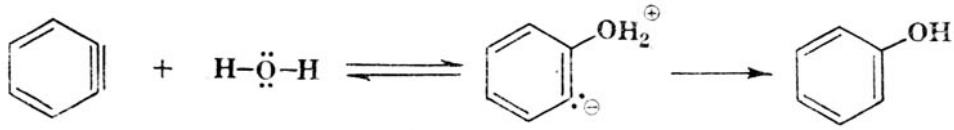
3) Prin substituția nucleofilă a clorbenzenului cu grupa hidroxil folosind alcalii puternice și temperatură ridicată (întrucît clorbenzenul are o reactivitate scăzută).



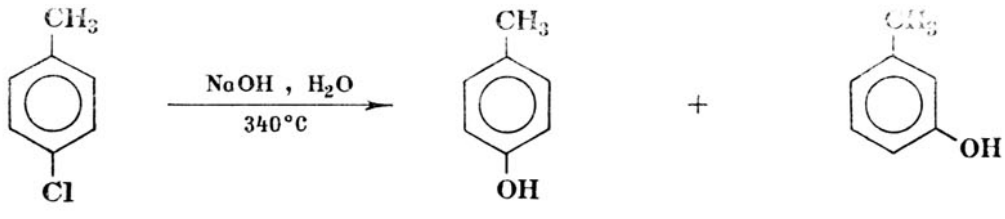
Reacția are loc cu formarea unui intermediar benzinic (dehidrobenzenic) care permite o transpoziție. (Etapa poate fi considerată ca o reacție E_2).



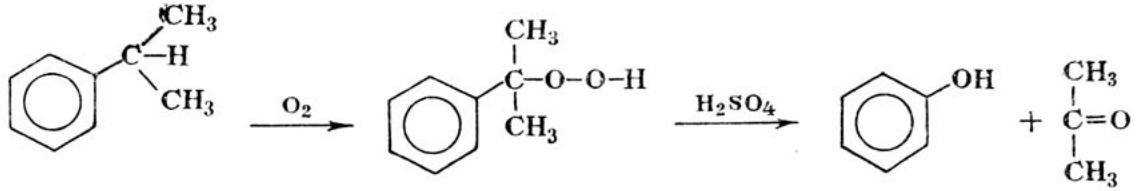
Benzinul reacționează repede cu un reactant nucleofil, în acest caz cu apa.



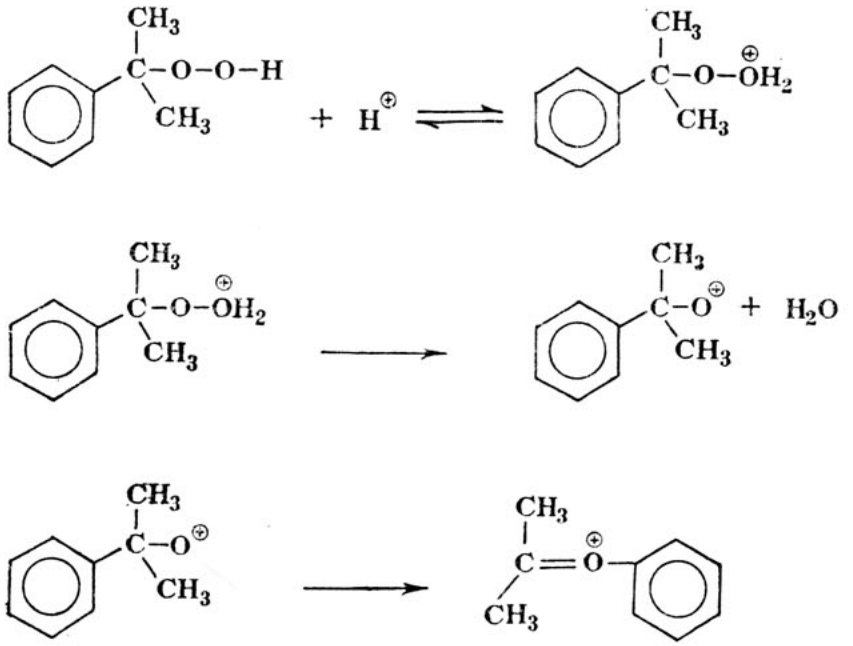
Acest mecanism explică pentru ce la hidroliza *p*-clortoluenului rezultă un amestec echimolecular de *m*- și *p*-cresoli.



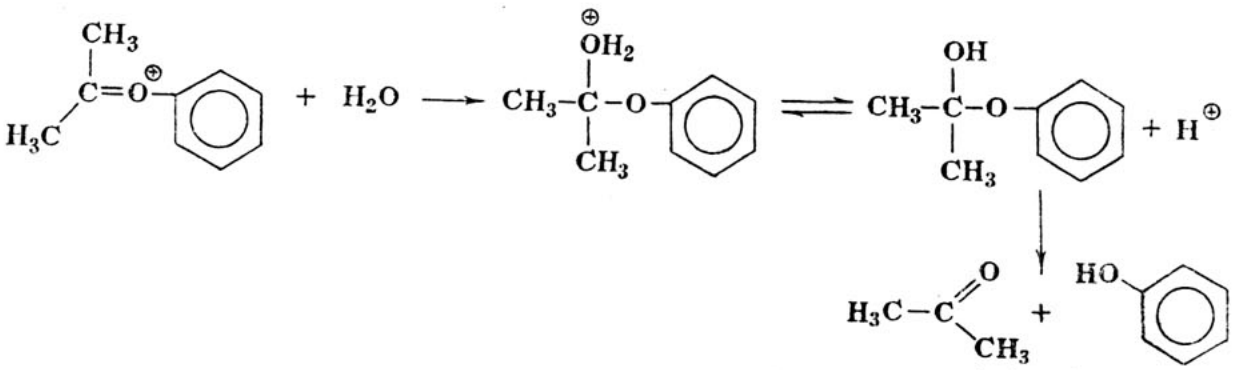
4) Prin oxidarea alchilbenzenilor. Industrial se aplică oxidarea cumenului (izopropilbenzenului) la hidroperoxid de cumen (cu aer la 120°C și 4 at.) și descompunerea hidroperoxidului în acetonă și fenol în prezența acidului sulfuric (0,02—0,1%).



Conversia hidroperoxidului de cumen la fenol și acetonă presupune o transpoziție a grupei fenil de la carbon la oxigen. În mediu acid are loc protonarea peroxidului, urmată de eliminarea de apă și transferul grupei fenil de la carbon la oxigenul cu deficit de electroni.



Noul ion format reacționează cu apa trecînd într-un compus hidroxilic, un semiacetal (pag. 231).



Semiacetalul se descompune cu formarea de acetonă și fenol.

Procedeul este avantajos față de cel prin topire alcalină a acidului benzensulfonic (mai vechi) întrucît pe lîngă fenol se produce și acetonă, productivitatea fiind mai mare (de 3 ori), iar costul mai mic (jumătate). Acest procedeu se aplică la combinatele petrochimice de la Brazi și Gh. Gheorghiu Dej.

5) Prin tratarea aminelor aromatice cu acid azotos, în soluție acidă (la 0°C), cînd rezultă săruri de diazoniu și hidroliza sărurilor de diazoniu (la fierbere):

$$ArNH_2 + ONOH + HCl \longrightarrow [ArN \equiv N]^{\oplus} Cl^{\ominus} + 2H_2O$$

$$[ArN \equiv N]^{\oplus} Cl^{\ominus} + HOH \longrightarrow ArOH + N_2 + HCl$$

8.4.2. Proprietăți fizice

Fenolii monohidroxilici sînt (cu excepția *m*-crezolului) cristalizați, cu miros caracteristic, puțin solubili în apă, ușor solubili în alcooli și eteri (tab. 17). Au caracter mai polar decît alcoolii saturați corespunzători. De exemplu, între constantele fizice ale fenolului și ciclohexanolului există următoarele diferențe:

TABELA 17

Contsante fizice ale unor fenoli

Denumirea	*Formula*	*T.t.* °C	*T.f.* °C
Fenol	C_6H_5OH	43	182
o-Crezol	$CH_3C_6H_4OH$	31	191
m-Crezol	$CH_3C_6H_4OH$		
p-Crezol	$CH_3C_6H_4OH$	34	203
Timol (5-Metil-2-izopropilfenol)	$CH_3C_6H_3(C_3H_7)OH$	49,8	232,8
Carvacrol (2-Metil-5-izopropilfenol)	$CH_3C_6H_3(C_3H_7)OH$	0,5 — 1,0	237
1-Naftol	$C_{10}H_7OH$	94	278
2-Naftol	$C_{10}H_7OH$	123	285
Pirocatecol (1,2-dihidroxibenzen)	$C_6H_4(OH)_2$	105	240
Rezorcinol (1,3-dihidroxibenzen)	$C_6H_4(OH)_2$	110	273
Hidrochinonă (1,4-dihidroxibenzen)	$C_6H_4(OH)_2$	170	285
Pirogalol (1, 2, 3-trihidroxibenzen)	$C_6H_3(OH)_3$	133	309
Floroglucinol (1, 3, 5-trihidroxibenzen)	$C_6H_3(OH)_3$	219	—
Hidroxihidrochinonă (1, 2, 4-trihidroxibenzen)	$C_6H_3(OH)_3$	140,5	

	Fenol	Ciclohexanol
T.t.	43°C	25,5°C
T.f.	181°C	161°C
Solubilitate în apă (g/100 g, 20°)	9,3	3,6
K_A	10^{-10}	10^{-18}

Temperatura de topire și de fierbere mai ridicate ale fenolului și solubilitatea mai mare în apă față de cele ale ciclohexanolului se datoresc legăturilor de hidrogen mai puternice. Legătura O—H, cînd nu este ionizată, este mai puternic polarizată decît la alcooli.

8.4.3. Caracterizări spectrale

Grupa auxocromă OH, avînd electroni neparticipanți capabili de a intra în conjugare cu electronii π ai sistemelor cromofore aromatice produce un efect batocrom. Astfel banda de tip *B* (benzenoid) apare la fenol la 270 nm în comparație cu cea de la benzen care apare la 254 nm. Substituenții pe nucleul fenolic au efect considerabil asupra valorilor lungimilor de undă și intensității de absorbție. De exemplu λ_{max} pentru toluen este la 266,6 nm în timp ce la *p*-nitrofenol la 317,5 nm.

În infraroșu, frecvența vibrației de valență ν_{OH} este de 3 615—3 594 cm^{-1}, valoare mai mică decît cea corespunzătoare a alcoolilor datorită conjugării electronilor neparticipanți cu electronii π din nucleele aromatice.

Legătura C—O, avînd caracter de dublă legătură, protonul este mai slab reținut de către oxigen și în consecință frecvența vibrației ei scade. Fenolii formează legături de hidrogen intermoleculare (3 500—3 300 cm^{-1}) și cînd structura moleculelor permite, și intramoleculare (3 600—2 900 cm^{-1}).

Fenolii se deosebesc de alcooli și prin poziția benzii foarte intense și largi datorate vibrației legăturii C—O (mai puternică decît la alcooli), care se află la peste 1 230 cm^{-1}.

În spectrul *RMN* absorbția datorată protonului grupei OH, ca și la alcooli, este influențată de existența legăturilor de hidrogen și deci de temperatură, concentrație și natura solventului.

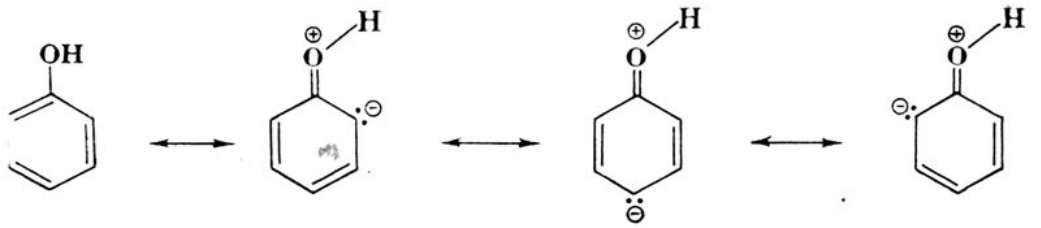
Deplasările chimice datorate protonilor benzilici din crezoli sînt puțin influențate de poziția reciprocă a celor două grupe. Valorile lui δ sînt respectiv pentru *o*-CH_3—C_6H_4—OH 2,29 *m*- 2,27 iar pentru *p*- 2,30 ppm.

8.4.4. Proprietăți chimice

8.4.4.1. Reacții datorate legăturii O—H

Fenolii au un caracter acid mai pronunțat decît alcoolii ($K_A = 1{,}0 \cdot 10^{-10}$ pentru fenol), dar rămîn acizi mai slabi decît acidul carbonic și hidrogenul sulfurat. Pe de altă parte, fenolul are o energie de stabilizare de 40 kcal/mol,

mai mare decît a benzenului, 36 kcal/mol (pag. 119), diferența datorîndu-se delocalizării unei perechi de electroni de la oxigen spre nucleul aromatic; acest fapt se poate reprezenta prin existența structurilor de rezonanță:

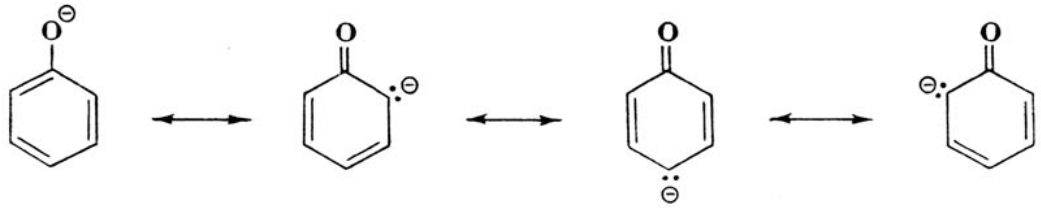


Oxigenul se pozitivează și se desparte mai ușor de proton.

Fenolii formează fenoxizi chiar cu soluții de hidroxizi alcalini (spre deosebire de alcooli, pag. 181).

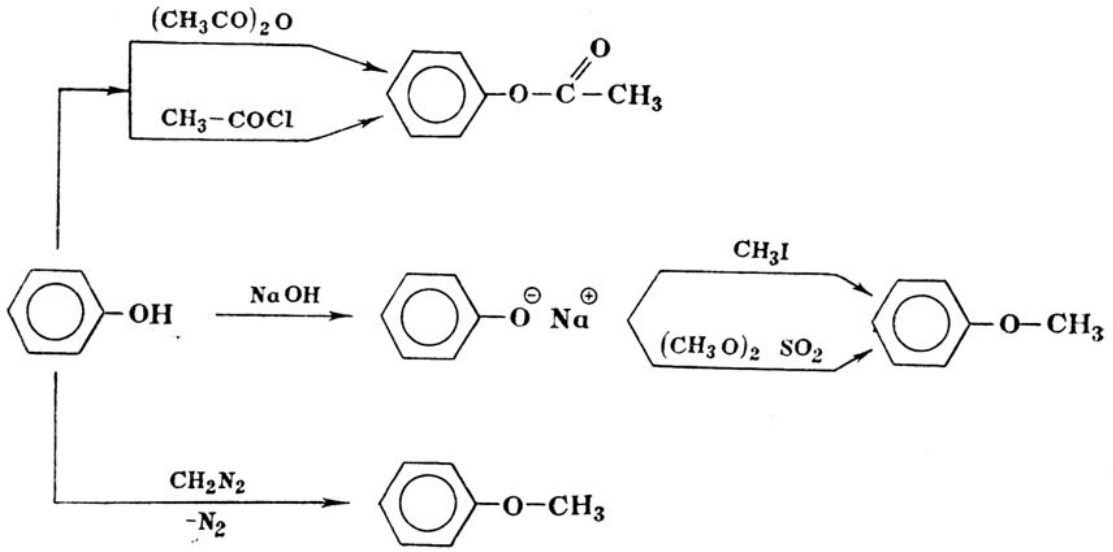
$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow [C_6H_5O^{\ominus}]Na^{\oplus} + H_2O$$

Se formează anioni a căror energie de stabilizare se presupune a fi mai mare decît 40 kcal/mol, procesul de ionizare fiind energetic favorizat față de alcoolii saturați.



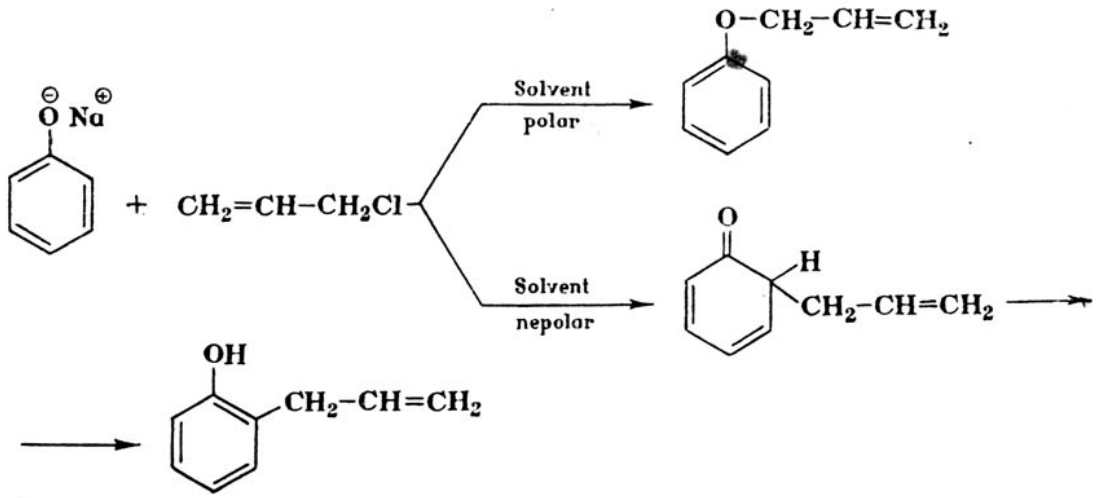
Tendința ionului fenoxid de a se combina cu protonul este micșorată și de aceea ionul fenoxid este o bază mai slabă decît ionul ciclohexanoxid.

Reacțiile grupei hidroxil OH, cu ruperea legăturii O—H și formarea unei noi legături O—C sînt similare cu ale alcoolilor. Se pot obține esteri prin reacție cu anhidridele sau clorurile acizilor carboxilici eteri prin reacția fenoxizilor alcalini cu compuși halogenați, esteri sulfurici sau sulfați după mecanisme de reacție SN_2 sau eteri folosind diazometanul:



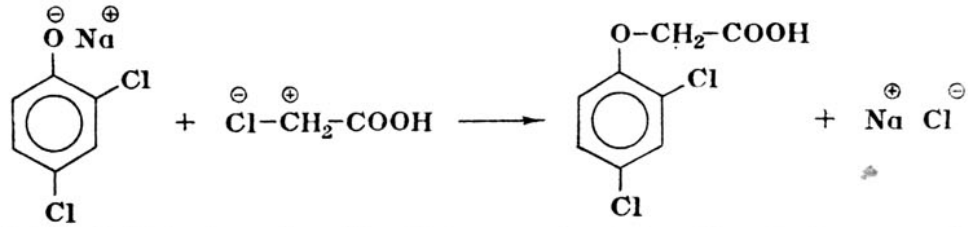
Fenolii avînd caracter acid reacționează ușor cu diazometanul $CH_2=N^{\oplus}=N^{\ominus}$ dînd metoxiderivați.

Mersul reacției fenoxizilor alcalini cu derivații halogenați depinde de natura solvenților folosiți. De exemplu, cu halogenurile de alil în solvenți polari ca acetona rezultă fenil alil eterul, în timp ce în solvenți nepolari ca benzenul se formează preferențial *o*-alilfenolul.



În solvenții nepolari ionizarea fenoxidului este redusă și atunci atacul în nucleu este mai favorabil.

Ca derivat halogenat cu reactivitate ridicată se poate folosi și acidul monocloracetic (pag. 262), care condensează ușor cu fenoxizii alcalini. Folosind 2,4-diclorfenoxidul de sodiu rezultă acidul 2,4-diclorfenoxiacetic, un bun ierbicid.

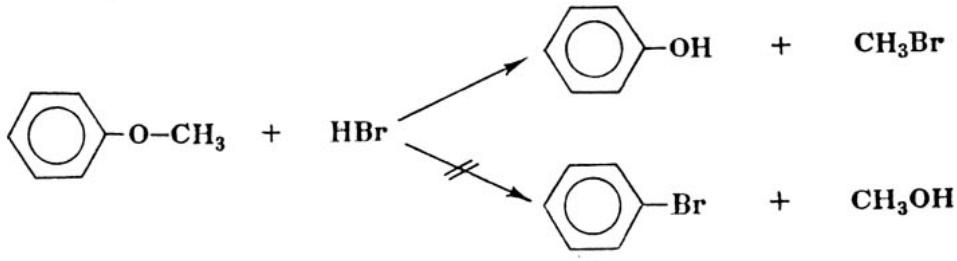


Acidul 2,4-diclorfenoxiacetic distruge plantele dicotiledonate din care fac parte majoritatea buruienilor și nu vatămă pe cele monocotiledonate cum sînt cerealele.

Fenolii dau colorații cu soluții, în apă sau alcool, diluate, de clorură ferică. Fenolul se colorează în violet, iar crezolii în albastru. Produsele colorate sînt probabil fenoxizi de fier, ce dau stări excitate cu electroni delocalizați la atomul de fier și sistemul nesaturat, care absorb în vizibil.

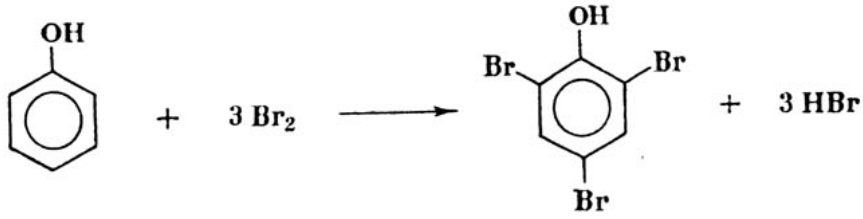
8.4.4.2. Reacții datorate legăturii C—O

Legătura C—O nu poate fi ruptă. Astfel acizii halogenați concentrați nu pot transforma fenolii în compuși halogenați (ca în cazul alcoolilor) iar difenil eterii nu se pot obține prin deshidratarea fenolilor. De asemenea, scindarea fenil alchil eterilor cu acizi halogenați conduce la fenoli și halogenuri de alchil și nu la alcooli și halogenuri de aril:



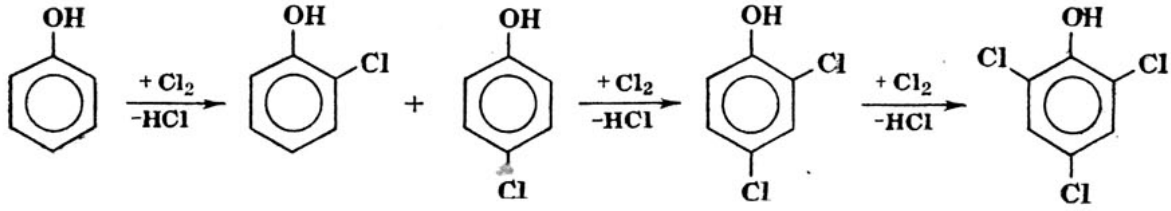
8.4.4.3. Reacții ale nucleului aromatic

Datorită grupei hidroxil, care este un substituent de ordinul I, sînt favorizate reacțiile de *substituție electrofilă* în pozițiile *orto* și *para*. Reacțiile de halogenare, sulfonare, nitrare se produc în condiții mai blînde decît în cazul hidrocarburilor aromatice. Astfel, fenolul se bromurează chiar la tratarea cu apă de brom dînd 2, 4, 6-tribromfenol, fără a fi necesară încălzirea și catalizatori.



Clorurarea directă se realizează în acid acetic glacial sau cloroform cînd rezultă un amestec de *o*- și *p*-clorfenol.

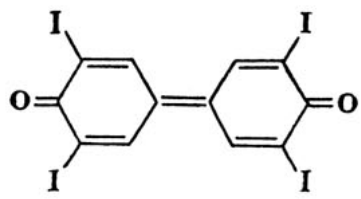
La continuarea clorurării se formează 2,4-diclorfenol și 2, 4, 6-triclorfenol.



Clorurarea în continuare la tetraclorfenol și pentaclorfenol se poate realiza numai în prezență de catalizatori ($FeCL_3$, $AlCl_3$, $SbCl_5$).

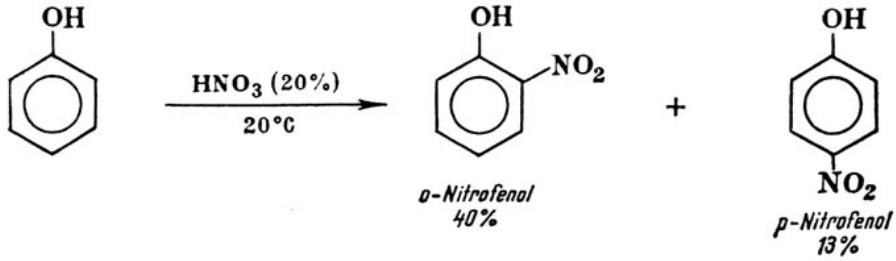
Halogenfenolii sînt acizi mai puternici decît fenolii simpli și chiar decît acidul carbonic.

Prin tratarea cu iod în mediu alcalin, la cald, se formează în urma unei reacții de oxidare și de substituție, tetraiododifenilenchinona numită Roșul lui L a u t e m a n n, produs insolubil în apă.



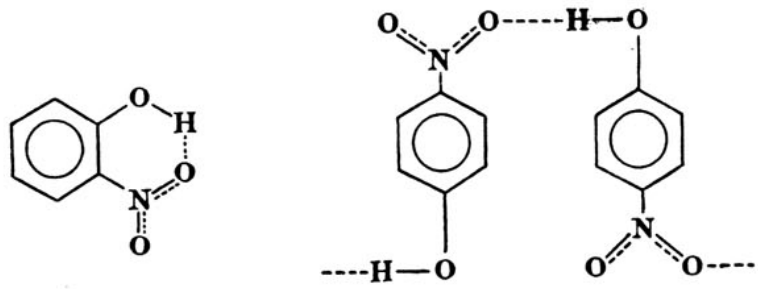
Tetraiododifenilenchinona (roșul lui Lautemann)

Prin nitrarea fenolilor se pot obține mononitrofenoli sau polinitrofenoli în funcție de concentrația acidului azotic și de temperatură. Astfel, folosind acid azotic diluat (20%) și temperatură puțin ridicată (25°C) se obține un amestec de *o*- și *p*-nitrofenol

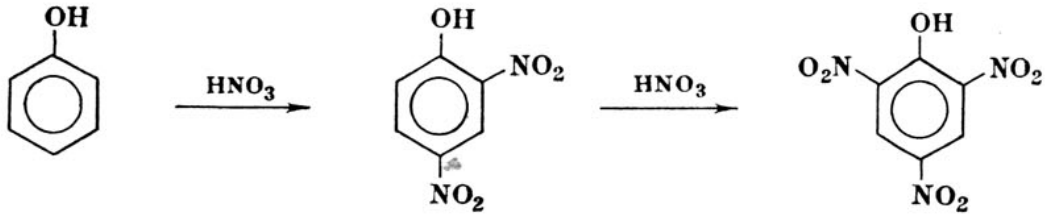


Cei doi izomeri se separă prin antrenare cu vapori de apă. Izomerul *orto* este antrenat avînd temperatura de fierbere mai joasă în timp ce *p*-nitrofenolul și polinitroderivații rămîn în balon.

Temperatura de fierbere mai coborîtă a *o*-nitrofenolului decît aceea a *p*-nitrofenolului este explicată de formarea de legături de hidrogen intramoleculare la *o*-nitrofenol și de legături intermoleculare la *p*-nitrofenol:



Folosind amestecul sulfonitric, fenolul trece în 2,4-dinitrofenol cu randamente mici, datorită reacțiilor secundare de oxidare, și în continuare la 2,4,6-trinitrofenol, acid picric.

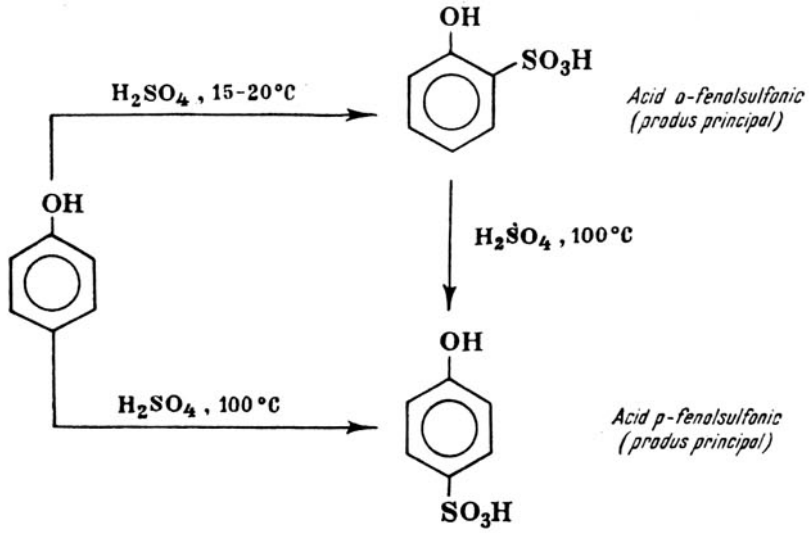


Valorile constantelor de aciditate depind de poziția și numărul grupelor nitro din molecula fenolului (tab. 17).

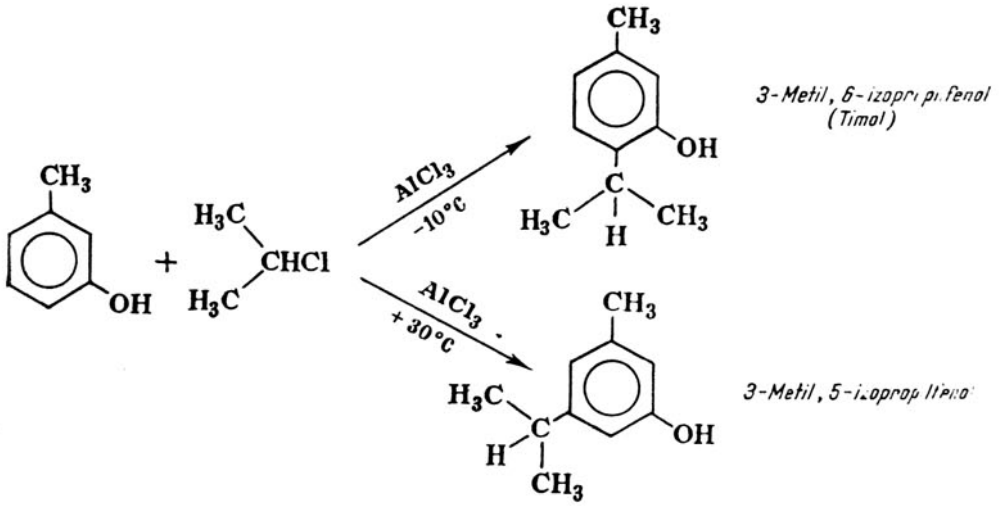
Fenolii fac parte din puținii compuși aromatici, care avînd reactivitate ridicată pot suferi atacul electrofil al ionului de nitrozoniu, $NO^{\oplus}$, cu formarea de nitrozofenoli (pag. 352).

Sulfonarea fenolului cu acid sulfuric concentrat conduce la acid *o*- sau *p*-fenolsulfonic, în funcție de temperatură.

Formarea izomerului *orto* în proporție mai mare la temperatură joasă se datorește vitezei mai mari de formare a sa, iar formarea izomerului *para* în proporție mai mare la temperatură mai ridicată, cînd se poate atinge ușor echilibrul între cei doi izomeri, se datorește stabilității sale mai mari.



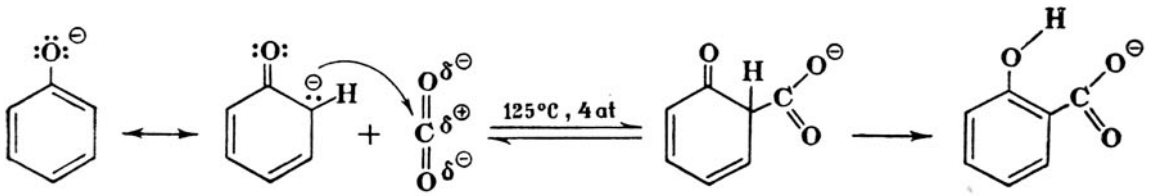
Fenolii se alchilează ușor prin reacții Friedel-Crafts, structura compușilor depinzînd uneori de condițiile de lucru, ca de exemplu:



Cu clorurile terțiare (de butil și amil) fenolul se alchilează și fără catalizator. Alchilarea fenolilor în nucleu se poate realiza și cu alcooli (mai ales secundari și terțiari) și cu alchene, în prezența H_2SO_4, BF_3 sau $AlCl_3$, catalizatori.

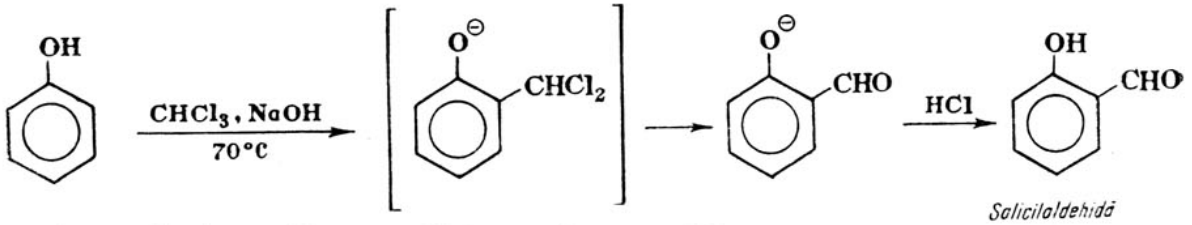
Reacțiile de substituție electrofilă se produc și la ionii fenoxizi, cum este reacția K o l b e-S c h m i t t în care dioxidul de carbon reacționează cu fenoxidul de sodiu, la 125°C, formînd sarea de sodiu a acidului *o*-hidroxibenzoic (acidului salicilic).

Reacția constă într-un proces de disociere-recombinare în care etapa importantă este atacul electrofil al dioxidului de carbon asupra nucleului aromatic al ionului fenoxidic:



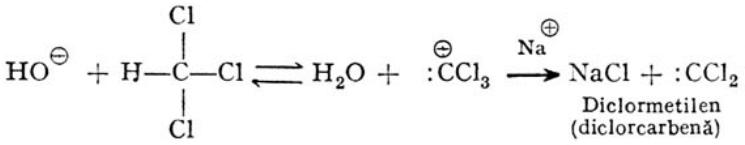
Dacă se lucrează la 250—300°C și se folosește sarea de potasiu rezultă izomerul *para*.

Reacția Reimer-Tiemann este, de asemenea, o reacție de substituție electrofilă care are loc datorită reactivității ridicate a ionului fenoxid, și constă în introducerea unei grupe carbonil $\rangle$CHO, pe inelul aromatic, preponderent în poziția *orto* față de grupa hidroxil, la tratarea fenolilor cu cloroform în mediu apos de hidroxizi alcalini.

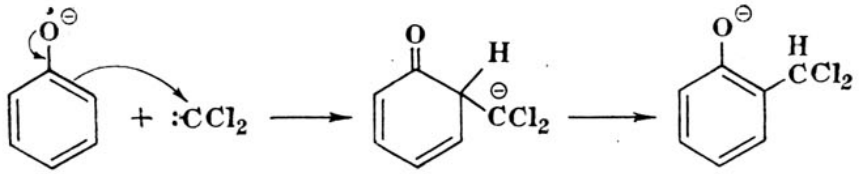


Salicilaldehidă

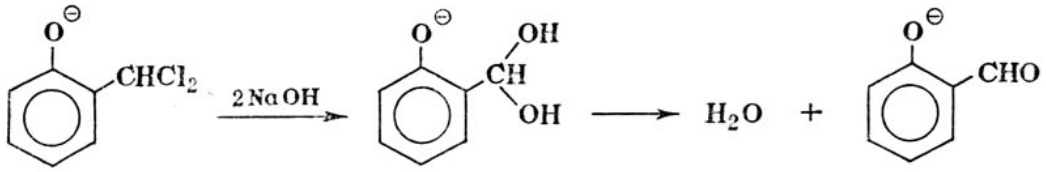
Agentul electrofil este diclormetilenul: CCl_2 rezultat din cloroform sub acțiunea unei baze:



Diclormetilenul, deși electric neutru avînd un atom de carbon cu numai un sextet de electroni, este puternic electrofil; el atacă ionul fenoxid în poziția *orto*.

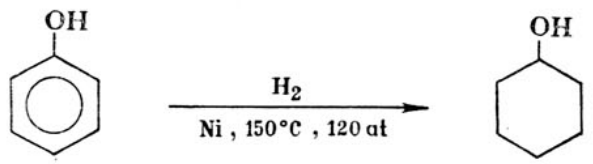


Derivatul diclormetilat rezultat este transformat în hidrat de aldehidă și apoi în aldehidă:



Aldehida salicilică este folosită la sinteza cumarinei (pag. 279) prin condensare cu anhidridă acetică.

Fenolii se oxidează mai ușor decît hidrocarburile aromatice corespunzătoare și se pot hidrogena cu hidrogen în prezență de nichel, catalizator (metoda Sabatier și Senderens). De exemplu, fenolul se hidrogenează la ciclohexanol și urme de ciclohexanonă și ciclohexan:



8.4.5. Reprezentanți

Fenolul a fost izolat în 1837 din gudroanele rezultate la distilarea cărbunilor, de către R u n g e. Astăzi, se mai obține din gudroane, dar, în cantități mari și prin sinteză (pag. 194). Este un produs incolor, solid, cristalizat sub formă de ace (tab. 17), cu miros specific. În contact cu aerul devine roșiatic datorită oxidării. Este toxic, în contact cu pielea produce arsuri. Se folosește în cantități mari la obținerea fenoplastelor (prin condensare cu aldehida formică), a policaprolactamei (pag. 306) a unor coloranți și medicamente (acid acetil salicilic).

Crezolii (**o-, m- și p-metilfenolii** tab. 17) se separă tot din gudroane. Au acțiune bactericidă mai puternică decît fenolul, de aceea se folosesc ca antiseptici mai ales sub formă de emulsie cu o soluție de săpun în apă. Acțiunea bactericidă crește la alchilfenoli cu creșterea lungimii catenei atingînd un maxim pentru C_5 după care scade din nou cu creșterea numărului de atomi de carbon din catenă.

Timolul, 3-metil-6-izopropilfenol, se găsește în uleiul de cimbru sau lămîioară (Thymus vulgaris) și se obține prin alchilarea *m*-crezolului cu alcool izopropilic (pag. 203).

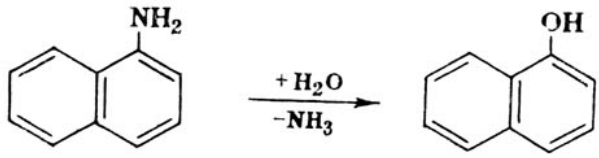
Este un dezinfectant slab. Prin hidrogenarea catalitică trece în mentol.

Carvacrolul, 2-metil-5-izopropilfenolul (izomer cu timolul) se găsește în uleiul de chimion și de cimbru de grădină (Satureja hortensis).

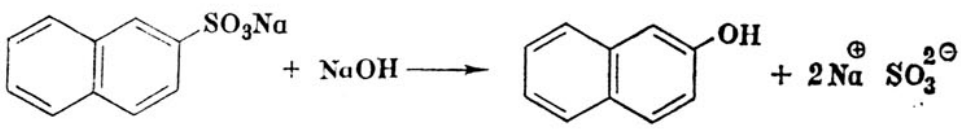
α-Naftolul și **β-naftolul** se găsesc, de asemenea, în gudroanele rezultate la carbonizarea cărbunilor. Sînt foarte puțin solubili în apă dar se dizolvă în alcool și eter etilic.

Naftolii sînt folosiți ca intermediari în industria coloranților și de aceea se obțin și prin sinteză:

α-Naftolul prin hidroliza în mediu de acid sulfuric a α-naftilaminei:

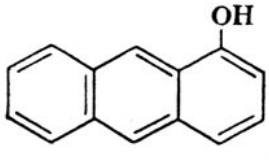


β-Naftolul prin topirea alcalină a acidului β-naftalensulfonic.

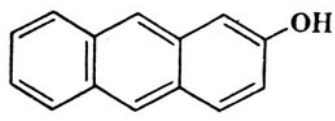


β-Naftolul are acțiune antihelmintică, este germicid și fungicid, mai puternic decît fenolul, dar se folosește mai ales ca paraziticid.

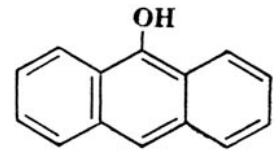
De la *hidroxiantracen* se cunosc trei izomeri:



α-Hidroxiantracen



β-Hidroxiantracen



meza-Hidroxiantracen (antranol)

Dintre izomeri numai α și β sînt fenoli. *Mezo*-hidroxiantracenul, în soluție se găsește în echilibru cu forma corespunzătoare cetonică, *antrona*:

Antranol *Antronă*

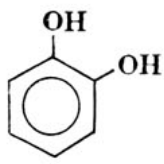
Suma energiilor de conjugare ale celor două inele benzenice stabilizate de conjugarea cu grupa carbonil, din molecula antronei este cu puțin mai mare decît energia de conjugare a inelului antracenic.

Antranolul poate fi considerat ca forma enolică a antronei.

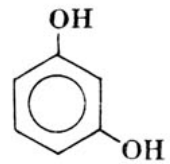
Nucleul antranolic se găsește în constituția unor compuși naturali (cu acțiune purgativă).

8.5. FENOLI POLIHIDROXILICI

Un număr mare de compuși di- și trihidroxilici derivă de la benzen și au denumiri speciale:

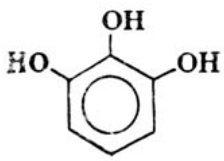


Catecol
(pirocatechină)

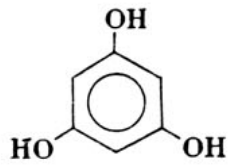


Rezorcinol
(rezorcină)

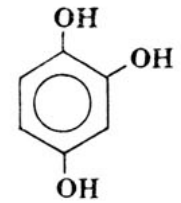
Hidrochinonă



Pirogalol



Floroglucinol
(floroglucină)



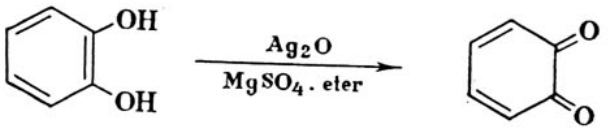
Hidroxihidrochinonă

Fenolii polihidroxilici nu se găsesc în natură dar se întîlnesc derivați ai lor în regnul vegetal, substituiți pe nucleu sau la grupele hidroxil.

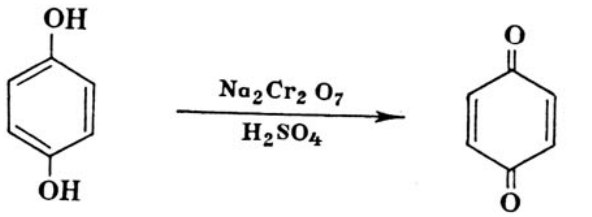
Se obțin pe cale de sinteză prin metodele generale de obținere ale fenolilor (mai ales prin topirea alcalină a sărurilor de sodiu ale acizilor sulfonici) sau prin metode speciale.

Fenolii polihidroxilici sînt compuși solizi, solubili în apă și alcooli, greu solubili în hidrocarburi. Au o reactivitate mai mare decît fenolii monohidroxilici.

Orto și *para* dihidroxibenzenul se oxidează ușor la chinone.



o-Benzochinonă



p-Benzochinonă

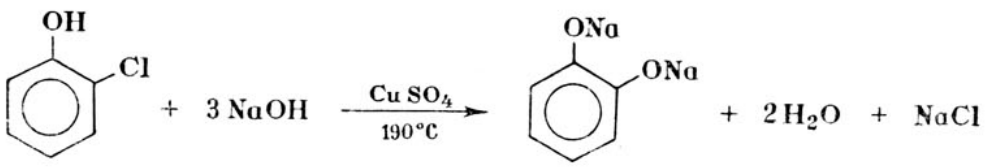
Metadihidroxibenzenul se oxidează, dar nu la *m*-chinonă ci la un produs complex, probabil prin atacul în poziția 4, care este activată prin existența unei grupe hidroxil în *orto* și a celeilalte în *para*.

Dintre fenolii polihidroxilici, pirogalolul, are în soluție alcalină cea mai mare afinitate pentru oxigen.

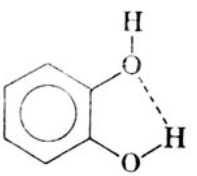
Creșterea numărului de grupe hidroxil pe nucleul aromatic mărește sensibilitatea la substituția electrofilă, mai ales dacă grupele hidroxil se află în *meta* una față de alta, ca la rezorcinol și floroglucinol.

Pirocatechina se găsește în produsele de pirogenare a lemnului sub forma eterului monometilic numit gaiacol.

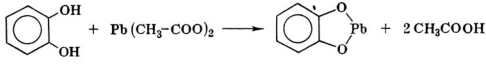
Se poate obține sintetic prin hidroliza alcalină a *o*-clorfenolului în prezența $CuSO_4$—catalizator. Este necesar ca temperatura să nu depășească 200°C întrucît peste această valoare se obține rezorcină (pag. 209).



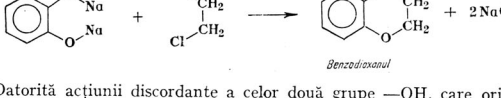
Catecolul este un compus solid, cristalin, incolor, solubil în apă. Temperatura sa de fierbere este superioară celor ale izomerilor săi, *meta* și *para*, datorită formării de legături de hidrogen intramoleculare. Izomerii *meta* și *para* formează legături de hidrogen intermoleculare.



Cu sărurile de plumb formează o sare de plumb insolubilă care permite separarea sa de ceilalți izomeri.



Cu 1,2-dicloretanul, în mediu alcalin, formează la cald un compus biciclic, *benzodioxanul*:

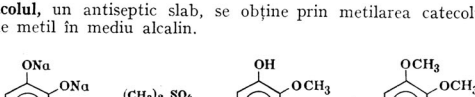


Benzodioxanul

Datorită acțiunii discordante a celor două grupe —OH, care orientează substituția electrofilă în *orto* și *para* (și care în general activează molecula) reactivitatea ionului aromatic nu depășește pe aceea a fenolului.

Pirocatechina este folosită la sinteza unor compuși de uz farmaceutic ca gaiacolul și adrenalina.

Gaiacolul, un antiseptic slab, se obține prin metilarea catecolului cu sulfat de metil în mediu alcalin.

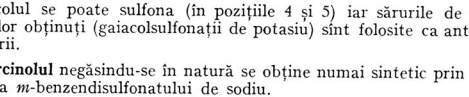


Gaiacol Veratrol

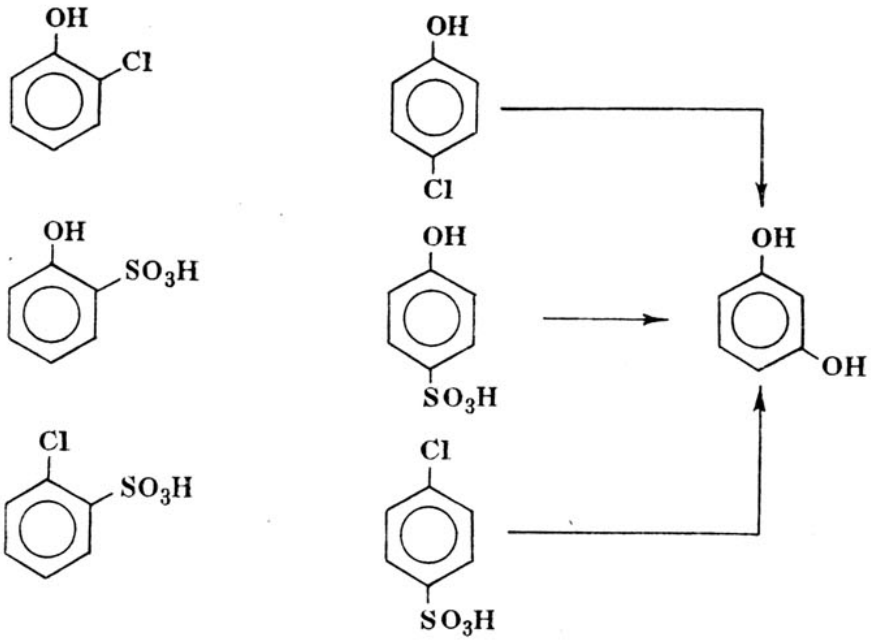
Din reacție rezultă și 1,2-dimetoxibenzen numit veratrol, un lichid cu miros plăcut ce se folosește la sinteza unor medicamente cum este papaverina (pag. 518).

Gaiacolul se poate sulfona (în pozițiile 4 și 5) iar sărurile de potasiu ale acizilor obținuți (gaiacolsulfonații de potasiu) sînt folosite ca antiseptice respiratorii.

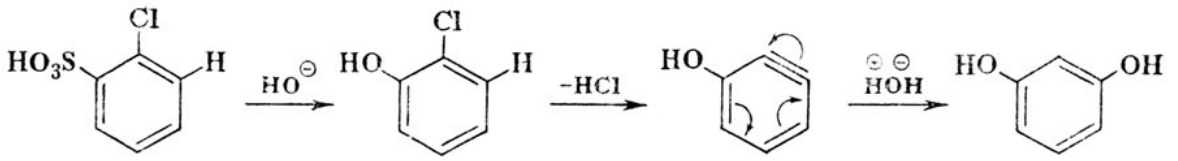
Rezorcinolul negăsindu-se în natură se obține numai sintetic prin topirea alcalină a *m*-benzendisulfonatului de sodiu.



De asemenea, rezultă rezorcinol și prin topirea alcalină a fenolilor sulfonați, a clorfenolilor sau a acizilor benzensulfonici cloruraţi în care substituenții se găsesc în pozițiile *orto* și *para* ale inelului benzenic.

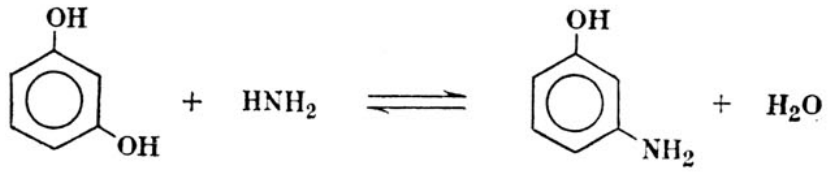


Obținerea rezorcinolului în aceste cazuri este explicată de formarea unui intermediar benzinic (pag. 105) care conduce preferențial la izomerul *meta*.



Rezorcinolul este un compus cristalin (*T. t.* 119°C) incolor, foarte solubil în apă.

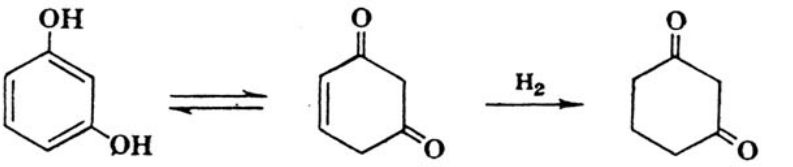
Prin tratare cu amoniac în prezența unui deshidratant slab ca $(NH_4)_2SO_3$ are loc substituția unei grupe —OH cu o grupă —NH_2.



m-Aminofenol

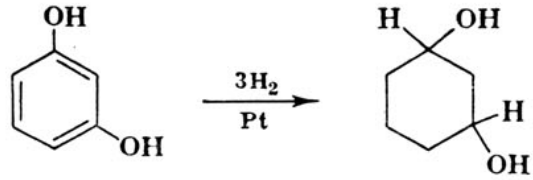
m-Aminofenolul astfel rezultat este utilizat la obținerea acidului *p-amino-salicilic* (PAS) folosit în terapia tuberculozei.

Hidrogenarea rezorcinolului este mai ușoară decît a fenolului datorită tautomeriei ceto-enolice.

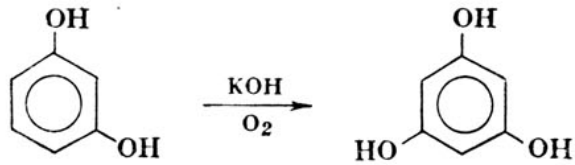


1,3-Ciclohexandionă

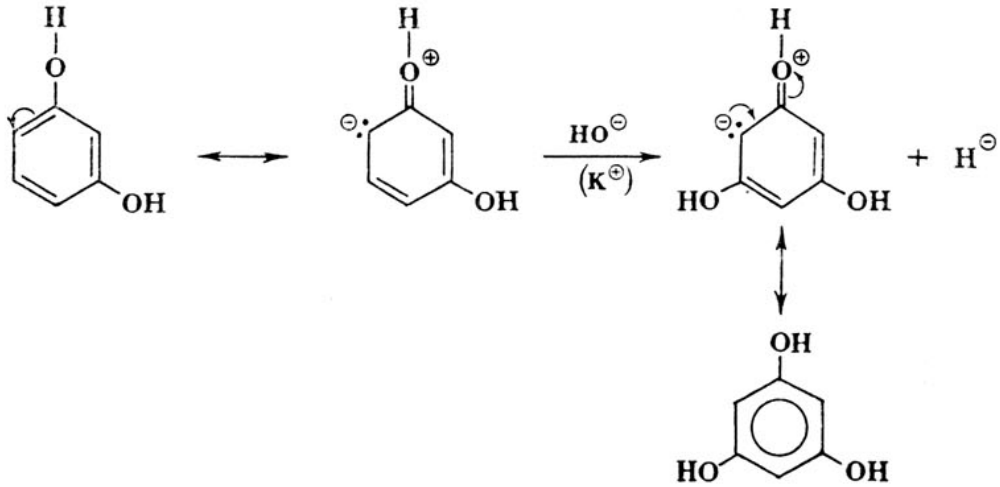
Ea se poate realiza cu amalgam de sodiu. Prin hidrogenarea catalitică se obține 1,3-ciclohexandiolul,



Sub acțiunea hidroxidului de potasiu topit și a aerului, rezorcinolul suferă o reacție de substituție nucleofilă, trecînd în floroglucinol:



Această reacție se datorește atacului nucleofil al grupei $HO^{\ominus}$ în poziția 5, unde densitatea de electroni este minimă.

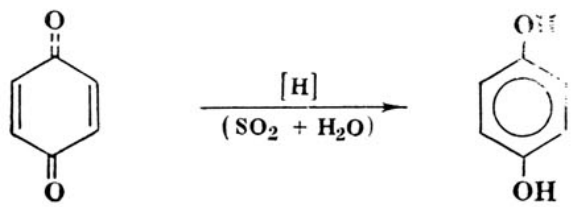


Ionul de hidrură expulzat este oxidat de către oxigenul din aer:

$$H^{\ominus} + K^{\oplus} + 1/2O_2 \rightarrow KOH$$

Rezorcinolul este un dezinfectant ușor folosit în dermatologie.

Hidrochinona (hidrochinolul) se găsește în natură ca glucozid (pag. 455). Se obține industrial prin reducerea *p*-benzochinonei (pag. 254) cu acid sulfuros.



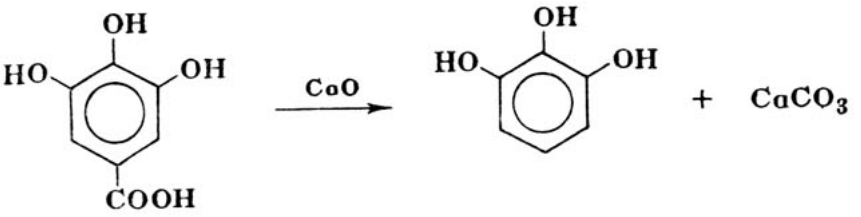
Ea reduce azotatul de argint amoniacal și soluția F e h l i n g oxidîndu-se la *p*-chinonă stabilă.

Fixînd ușor oxigenul din aer, hidrochinona este folosită ca antioxidant pentru a împiedica sau a reduce autooxidarea (degradarea) unor compuși organici.

Efectele celor două grupe —OH din poziția *para*, asupra nucleului benzenic se suprapun (ca și la pirocatechină) din care cauză reacțiile de substituție electrofilă decurg greu.

Hidrochinona este folosită ca antioxidant, revelator fotografic și în dermatologie și cosmetică ca antiseptic și conservant.

Pirogalolul, se găsește în diferite produse vegetale sub formă de eteri. Se poate obține prin decarboxilarea acidului galic rezultat la hidroliza galotaninurilor (pag. 339):

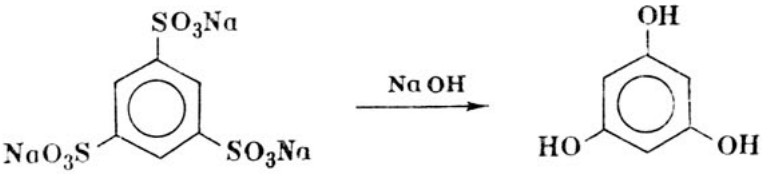


Are proprietăți reducătoare (față de reactivi ca soluția F e h l i n g și azotatul de argint amoniacal).

Soluțiile alcaline de pirogalol absorbind cantitativ oxigenul gazos sînt folosite la dozarea volumetrică a oxigenului.

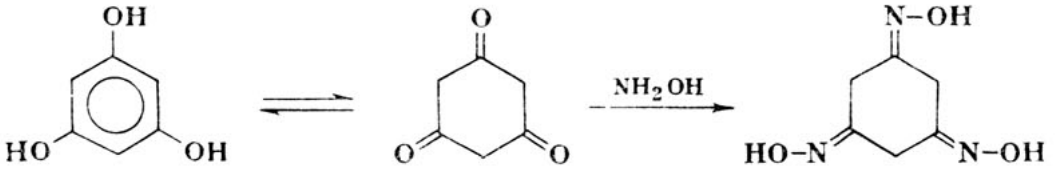
Pirogalolul este folosit ca revelator fotografic.

Floroglucinolul, se întîlnește în natură sub formă de glucozid. Se poate obține prin topirea alcalină a 1, 3, 5-benzentrisulfonatului de sodiu.

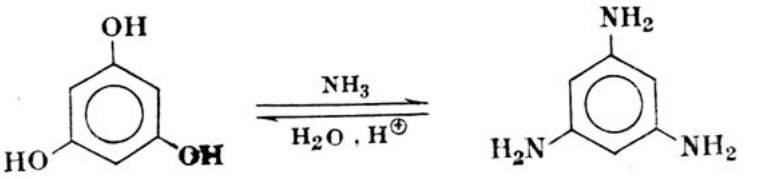


Are un caracter reducător moderat și proprietăți antiseptice.

Floroglucinolul are o tendință mai pronunțată decît rezorcinolul de a reacționa cu unii reactivi în formă cetonică (1, 3, 5-ciclohexantrionă); astfel, cu hidroxilamina formează trioxima:



Grupele —OH sînt însă ușor și reversibil înlocuite cu grupe —NH_2 la tratarea cu amoniac:



8.6.1. Nomenclatură

Eterii sînt compuși rezultați prin substituția hidrogenului din grupa hidroxil a alcoolilor sau fenolilor cu un radical hidrocarbonat. Ei pot fi considerați și ca derivînd de la apă prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu radicali hidrocarbonați.

După natura radicalilor, eterii pot fi cu catene deschise, ciclici, saturați și nesaturați, și aromatici.

Cînd cei doi radicali sînt identici, eterii sînt numiți *simetrici*, iar cînd cei doi radicali sînt diferiți eterii sînt numiți *asimetrici*.

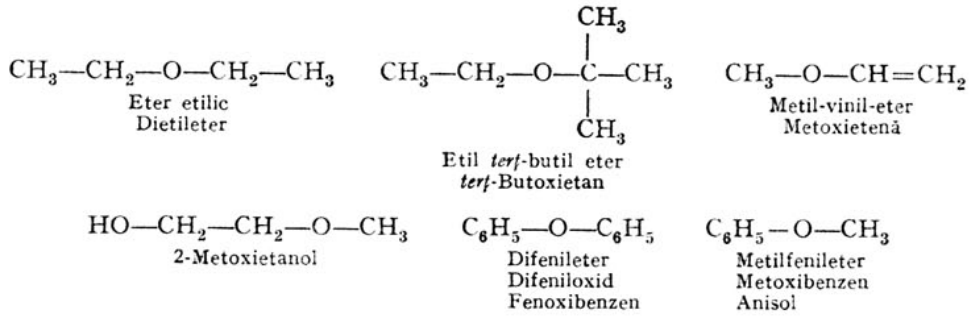
Numele lor se obține prin adăugarea cuvîntului eter, înaintea numelui radicalului, ca de exemplu, eter etilic, sau folosind numele radicalului precedat de prefixul *di* și urmat de cuvîntul eter ca de exemplu dimetil eter, difenil eter etc.

De asemenea, eterii putînd fi considerați ca oxizi se denumesc prin adăugarea cuvîntului oxid la numele radicalilor. De exemplu, difenil oxid, metil fenil oxid.

Numele sistematic al eterilor se obține însă, considerîndu-i ca hidrocarburi substituite cu grupe alcooxil. De exemplu, metoxietan, etoxibenzen, fenoxibenzen, 1, 4-dimetoxibenzen etc.

Radicalii oxigenați monovalenți, *alcooxil*, R—O— se denumesc adăugînd sufixul *oxil* la numele radicalului hidrocarburii, ca de exemplu, pentiloxil, ciclopentiloxil. Unii radicali au denumiri prescurtate. Metoxil $CH_3—O—$, etoxil $CH_3—CH_2—O—$, propoxil $CH_3—(CH_2)_2—O—$, butoxil $CH_3—(CH_2)_3—O—$ izopropoxil $(CH_3)_2CH—O—$, izobutoxil $(CH_3)_2CH—CH_2—O—$, *terț*-butoxil $(CH_3)_3C—O—$, fenoxil $C_6H_5—O—$.

Alchilarileterii cei mai simpli au denumiri speciale ca: anisol, fenetol etc.



8.6.2. Metode de obținere

1) Prin reacția W i l l i a m s o n, *a alcooxizilor sau fenoxizilor de sodiu sau de potasiu cu derivați halogenați sau sulfați de alchil.*

Eterii aromatici se obțin greu prin această metodă datorită reactivității reduse a atomului de hidrogen legat de nucleul aromatic. De aceea se folosește drept catalizator cuprul și o temperatură ridicată (*reacția* U l l m a n n).

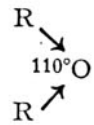
$$C_6H_5—O^{\ominus}Na^{\oplus} + Br—C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5—O—C_6H_5 + Na^{\oplus}Br^{\ominus}$$

Reacția are loc ușor, chiar în mediu de solvent (etanol + benzen) în cazul unor derivați halogenați cu reactivitate mărită cum este clorura de benzil, cînd rezultă eteri micști.

2) Prin deshidratarea alcoolilor folosind catalizatori acizi sau oxizi (pag. 181), cînd rezultă eteri simetrici. Metoda nu poate fi aplicată pentru eteri aromatici întrucît legătura C—O din fenoli este foarte puternică (pag. 200) și nu poate fi ruptă.

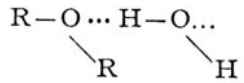
8.6.3. Proprietăți fizice

În eteri (spre deosebire de alcooli), atomii de hidrogen fiind legați numai de atomi de carbon, nu sînt posibile legături de hidrogen, de aceea eterii în comparație cu alcoolii și apa au temperaturi de topire și de fierbere mai scăzute, apropiate de ale hidrocarburilor cu aceeași masă moleculară, deși eterii au momente de dipol nete (întrucît unghiul valențelor C—O—C este de 111°).



Densitatea eterilor este mai mică decît a alcoolilor.

Solubilitatea în apă (mai redusă decît a compușilor hidroxilici de la care provin) este explicată de formarea legăturilor de hidrogen, de tipul:



Sînt solubili în compuși organici și sînt buni dizolvanți.
Au miros plăcut, specific.

8.6.4. Caracterizări spectrale

Frecvențele vibrațiilor legăturilor C—O—C sînt apropiate de frecvențele vibrațiilor legăturii C—C (masele atomice ale atomilor de C și O fiind apropiate) și din această cauză este mai dificilă atribuirea benzilor de absorbție corespunzătoare în *IR*. Benzile datorate ν_{C-O-C} sînt însă mai intense decît cele datorate ν_{C-C}.

Pentru eterii alifatici saturați frecvența vibrației de valență (ν_{C-O-C}) antisimetrice este de 1 150—1 070 cm^{-1}, iar a celei simetrice de aproximativ 940 cm^{-1}.

Pentru eterii aromatici absorbția $\nu_{C-O-C\,asim}$ are loc la 1 250 cm^{-1}, iar absorbția $\nu_{C-O-C\,sim}$ la 1 040—1 020 cm^{-1}, frecvențe mai mari decît cele

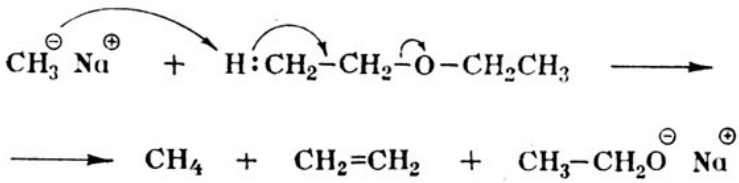
de la eterii alifatici datorită legăturilor C—O—C, mai puternice în eterii aromatici.

În spectrele *RMN* deplasarea chimică determinată de prezența a două grupe R—O— este mai mare, dar mai mică decît dublul celei provocate de o singură grupă R—O—. De exemplu, pentru R—O—$\mathbf{CH_3}$ $\delta = 3,8$ ppm iar pentru R—O—$\mathbf{CH_2}$—O—R $\delta = 5,3$ ppm, în care R este un radical alchil.

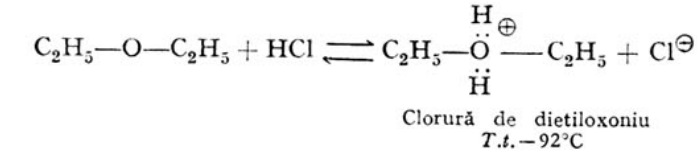
8.6.5. Proprietăți chimice

Eterii alcoolilor inferiori au o stabilitate chimică ridicată din care cauză sînt folosiți ca solvenți la realizarea unor reacții chimice.

Eterii, ca și alcoolii nu au caracter acid. Ei reacționează cu derivați organometalici ca metilsodiu:

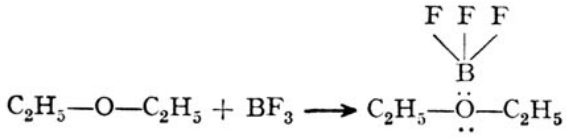


Eterii ca și alcoolii se comportă ca baze slabe, formînd cu acizii puternici săruri de oxoniu instabile.



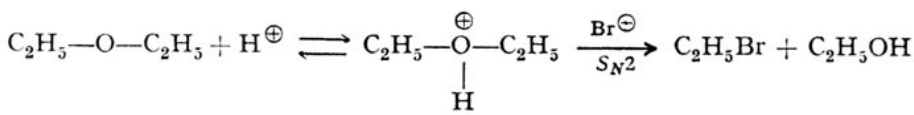
Clorură de dietiloxoniu
T.t. – 92°C

De asemenea, formează complecși de coordinație cu acizi L e w i s ca BF_3 și RMgX.

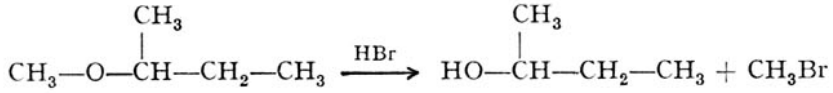


Eteratul fluorurii de bor este un lichid, stabil, cu *T.f.* 126°C la presiunea normală.

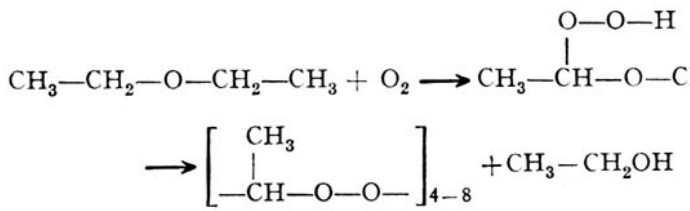
Ruperea legăturii C—O (pag. 201) cu ajutorul acizilor tari se face prin intermediul sării de oxoniu:



Dacă eterul conține grupe liniare și ramificate (de exemplu metil-2-butil eterul) se formează alcoolul ramificat și derivat halogenat liniar



Prin expunere îndelungată la aer și lumină eterii (inclusiv cei ciclici) suferă un proces de autooxidare prin care se formează peroxizi ce dau naștere la explozii; intermediar se formează un hidroperoxid instabil care se descompune cu formare de alcool și un peroxid polimer, care este explosiv.



Peroxizii se concentrează în balonul de distilare folosit pentru purificarea eterilor și devin astfel periculoși.

8.6.6. Reprezentanți

Eterul etilic $(C_2H_5)_2O$ este cunoscut încă din secolul al XVI-lea cînd a fost obținut de către V a l e r i u s C a r d u s din *alcool etilic* și acid sulfuric și a fost numit din această cauză *eter sulfuric*. Este un lichid volatil, ușor inflamabil, vaporii săi formînd cu aerul un amestec exploziv; de aceea trebuie manipulat cu multă precauție. Formarea de peroxizi poate fi evitată prin păstrarea eterului etilic în sticle brune (eventual învelite în staniol) și adăugarea de cantități mici de săruri de fier bivalent sau de mangan bivalent.

Este folosit ca solvent și ca narcotic.

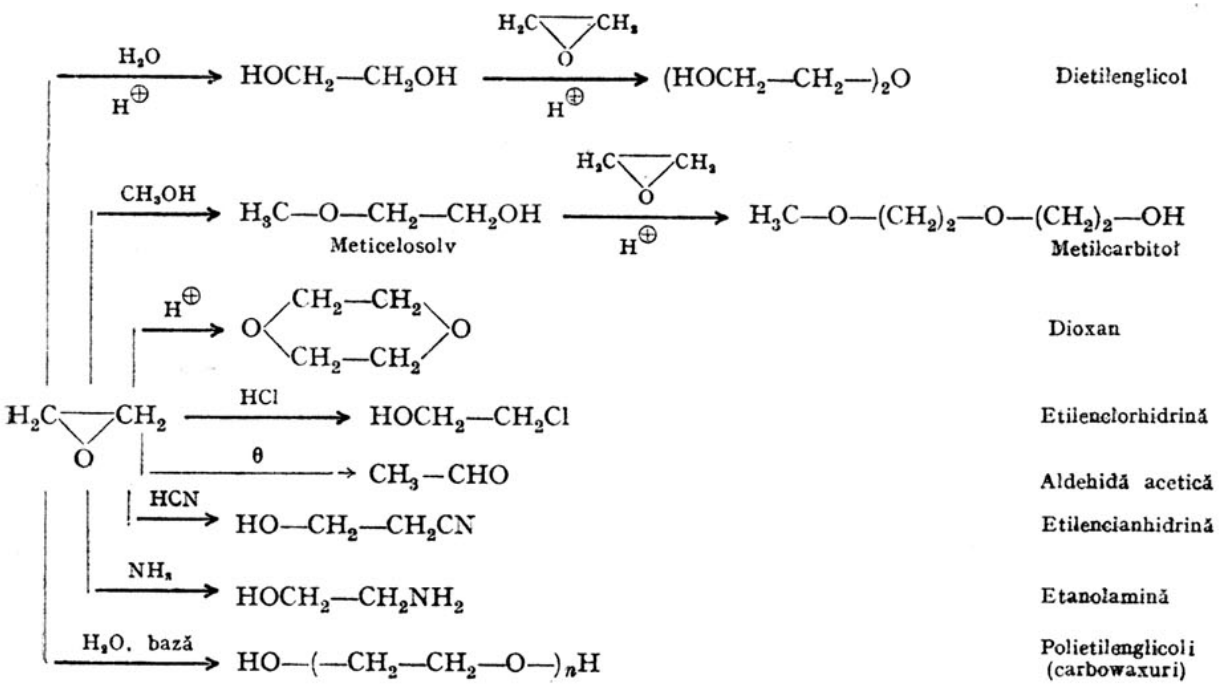
Eterul comercial conține 98—96% eter etilic, restul fiind apă și etanol. Pentru a putea fi folosit ca solvent în sinteze de laborator (W ü r t z, G r i g n a r d etc.), se usucă pe clorură de calciu și se distilă pe sodiu.

8.7. ETERI CICLICI

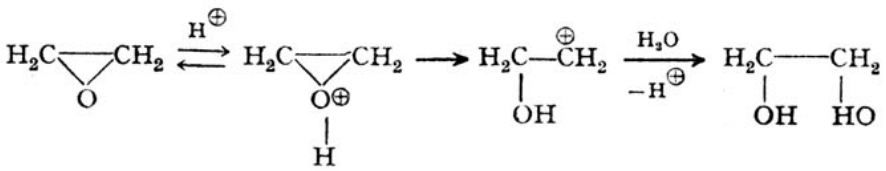
După sistemul de nomenclatură al I.U.P.A.C., un atom de oxigen legat de doi atomi de carbon dintr-o catenă este denumit prin prefixul *epoxi*. De exemplu oxidul de etilenă este numit *epoxietan*.

Oxidul de etilenă este cel mai simplu eter ciclic. El este un gaz cu *t.f.* 12°C. Datorită ciclului de 3 atomi, puternic tensionat, ca și în cazul ciclopropanului, oxidul de etilenă are o stabilitate mult inferioară eterilor cu catenă deschisă. Importanța sa rezidă însă tocmai în faptul că poate adiționa

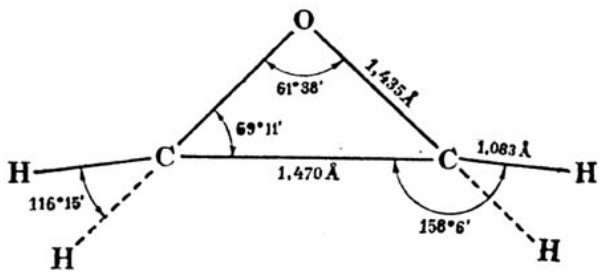
cu ușurință apă, alcooli, acizi halogenați, acid cianhidric, amoniac, sau se poate dimeriza.



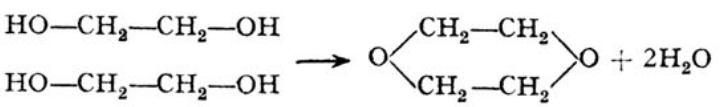
Adiția apei este catalizată de acizi:



Oxidul de etilenă nu se poate obține prin deshidratarea etilenglicolului datorită tensiunii mari de ciclu. Aceasta este explicată de lungimea legăturilor C—O și C—C și a mărimii unghiurilor de valență.



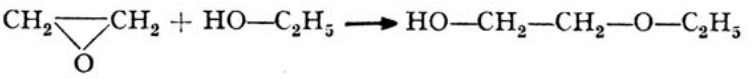
Invers etilenglicolul se obține prin adiția apei la oxidul de etilenă (pag. 188). Prin deshidratarea intermoleculară, la încălzirea cu mici cantități de acid sulfuric a etilenglicolului rezultă dioxan cu tensiune mai mică de ciclu decît oxidul de etilenă.



În oxidul de etilenă unghiul de valență C—O—C este cu aproximativ 50° mai mic decît cel corespunzător din dimetileter. Lungimea legăturii C—C din ciclu este intermediară între aceea a legăturii simple (1,54 Å) și duble (1,35 Å).

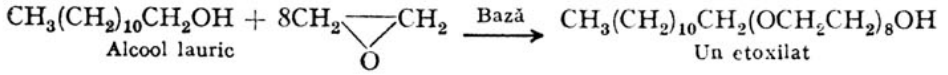
Reacțiile oxidului de etilenă din schema alăturată reprezintă tot atîtea utilizări ale sale. În plus este folosit ca insecticid la gazarea locuințelor și vehiculelor.

Monoetileterul glicolului, 2-etoxitanolul, numit în tehnică *etilcelosolv*, care este un lichid (*T.f.* 135°C) solubil în apă, etanol și eter etilic, se obține prin adiția etanolului la oxid de etilenă sub presiune.



Este folosit ca solvent pentru grăsimi, unele medicamente și lacuri celulozice.

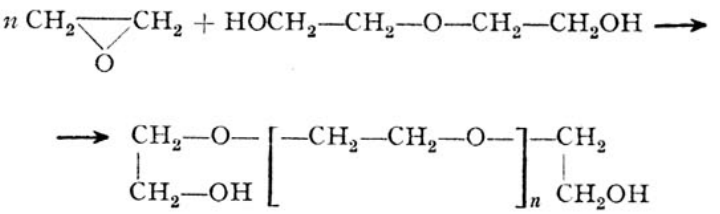
Prin tratarea alcoolilor superiori cu oxid de etilenă se obțin alcooli polietoxilați: De exemplu:



Numărul mare de atomi de oxigen din molecula alcoolilor polietoxilați determină solubilitatea în apă prin legături de hidrogen și folosirea lor ca detergenți neionici.

Dietilenglicolul, lichid (*T.f.* 244°C), incolor, insipid, higroscopic, este miscibil cu apa în orice proporție și este solubil în hidrocarburi aromatice. Se obține prin adiția etilenglicolului la etilenoxid (pag. 216). Este toxic. Se folosește ca solvent pentru lacuri celulozice.

Polietilenglicolii, sau **cabowaxurile** (macrogolii), au mase moleculare cuprinse între 200 și 20 000. La denumirea lor se adaugă o cifră care reprezintă masa moleculară medie. Ei se obțin prin reacția oxidului de etilenă sub presiune cu un amestec de etilenglicol, dietilenglicol și apă în prezență de hidroxid de potasiu.

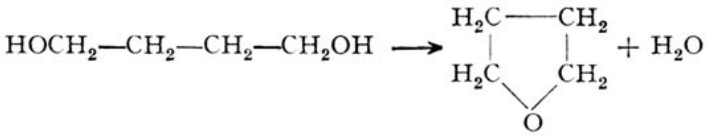


Polietilenglicolii sînt compuși neutri, fiziologic indiferenți, stabili la păstrare, cu consistențe ce depind de masa moleculară, de la lichid pînă la solid, solubili în apă și etanol. Solubilitatea în apă scade cu creșterea masei moleculare. Cei cu masa moleculară mai mică de 4 000 sînt higroscopici.

În soluții acide polietilenglicolii sînt stabili, iar în soluții bazice hidrolizează.

Polietilenglicolii sînt folosiți în tehnica farmaceutică ca bază pentru unguente, supozitoare, ovule și pilule, ca solvenți pentru compușii greu solubili în apă și stabilizatori ai emulsiilor.

Tetrahidrofuranul sau tetrametilenoxidul se poate obține prin hidrogenarea catalitică a furanului (pag. 480) sau prin deshidratarea 1,4-butandiolului folosind catalizatori acizi (ca acidul fosforic):

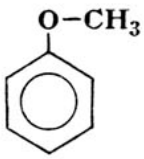


Este un lichid (*T.f.* 66°C), miscibil cu apa, dar și cu eterul etilic și se folosește ca solvent.

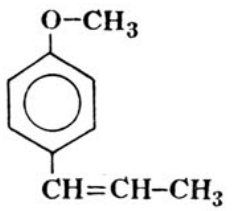
Dioxanul (*T. f.* 101°C) care se obține prin deshidratarea etilenglicolului fiind miscibil atît cu apa cît și cu eterii și benzenul, este folosit ca solvent.

8.8. ETERI MICȘTI ALIFATICI-AROMATICI

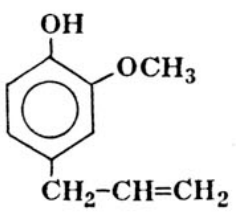
Fenil alchil oxizii sînt compuși cu miros plăcut folosiți în parfumerie, industria alimentară și cosmetică. Dintre aceștia următorii se găsesc în uleiurile eterice ale unor plante.



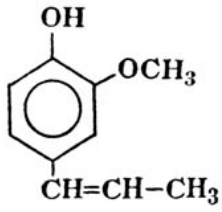
Anisol



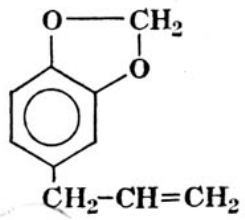
Anetol (p-Metoxipropenilbenzen)



Eugenol



Izoeugenol



Safrol

Anetolul se găsește în uleiurile eterice de anason, eugenolul în uleiurile eterice din garoafe și cuișoare, liber sau sub formă de ester acetic, iar safrolul în uleiul de cuișoare și de camfor.

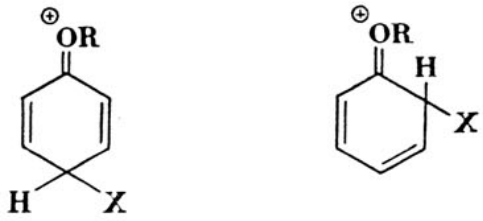
Anisolul este folosit ca solvent și se obține prin sinteză

Eteri ai fenolilor cu molecule mai complicate, conținînd grupa *metoxil* —O—CH_3, intră în compoziția ligninei, componentă importantă a lemnului.

Eterii micști, alifatici-aromatici, pot suferi reacții de substituție electrofilă. Grupa alcooxil R—O— orientează substituția electrofilă în *orto* sau *para*

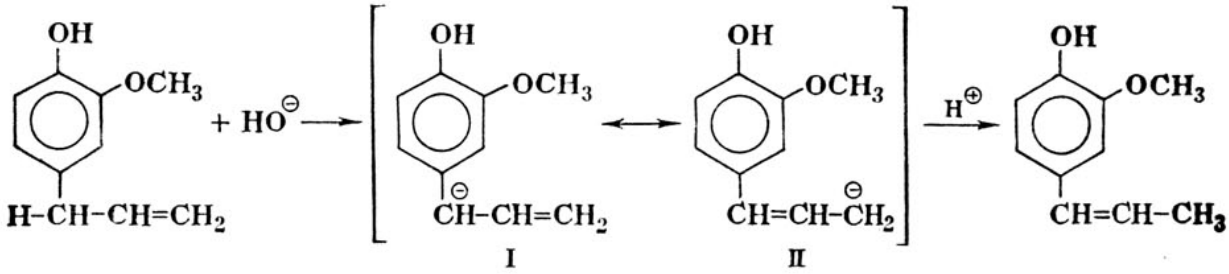
și activează inelul benzenic mai slab decît grupa —OH, dar mai puternic decît o grupă alchil.

Prin atacul electrofil în poziția *orto* sau *para* rezultă ioni de carboniu stabilizați prin contribuția unei perechi de electroni de la oxigen la formarea următoarelor structuri în care fiecare atom (cu excepția celui de hidrogen) are un octet complet de electroni



Eugenolul (4-*hidroxi*, 3-*metoxialilbenzenul*) se poate transforma în izoeugenol prin tratare cu hidroxid de potasiu la cald, în urma migrării dublei legături

Izomerizarea este datorată mobilității unuia dintre protonii grupei CH_2, benzilice, care eliminat de către ionul HO^- provoacă formarea unui carbanion cu sarcină delocalizată (formele I și II). Prin protonarea formei II rezultă izoeugenol favorizat de conjugarea dintre dubla legătură și nucleul benzenic



Eugenolul este un antiseptic folosit în stomatologie.

8.9. ESTERI AI ACIZILOR ANORGANICI

Prin *esteri ai acizilor anorganici* se înțeleg esteri rezultați prin eliminare de apă între un acid oxigenat și un alcool (sau fenol). Compușii rezultați din acizi halogenați și alcooli (pag. 161) numiți derivați halogenați, deși au proprietăți apropiate de ale esterilor acizilor oxigenați, se tratează separat.

Esterii acizilor anorganici se obțin prin metode asemănătoare cu cele folosite pentru esterii acizilor organici (carboxilici). Dintre aceste metode cu frecvență mai mare se folosesc:

— tratarea acizilor anorganici sau anhidridele lor cu alcooli sau fenoli;

— adiția acizilor anorganici la olefine;

— tratarea alcoolilor cu halogenuri ale nemetalelor sau ale acizilor anorganici.

8.9.1. Esteri ai acidului sulfuric

Prin reacția dintre un alcool și acidul sulfuric, acidul clorsulfonic sau anhidrida sulfurică rezultă esteri acizi numiți *sulfați acizi de alchil.*

$$\left.\begin{array}{l} \text{———} \\ \text{R—OH} \\ \text{———} \end{array}\right\} \begin{array}{l} + \ HOSO_3H \rightleftharpoons R{-}OSO_3H + H_2O \\ + \ ClSO_3H \longrightarrow R{-}OSO_3H + HCl \\ + \ SO_3 \longrightarrow R{-}OSO_3H \end{array}$$

Reacția dintre acidul sulfuric și un alcool este reversibilă, fapt care nu permite obținerea esterului cu randamente bune, fără a lua în exces unul din reactanți (H_2SO_4).

Tot esteri acizi rezultă și prin adiția acidului sulfuric la alchene (pag. 98)

Esterii acizi sînt solubili în apă. Ei se descompun la încercarea de a-i distila. Prin neutralizare cu baze formează săruri $R{-}O{-}SO_3Na$.

Sulfații acizi de alchil cu C_{12}—C_{18} obținuți din alcooli grași (rezultați prin hidrogenarea acizilor grași sintetici) sînt transformați în săruri de sodiu și acestea folosite ca detergenți biodegradabili, numiți comercial *Perlan* sau *Tim*, $CH_3{-}(CH_2)_n{-}OSO_3Na$.

Sulfați acizi se pot obține și de la alcoolii etoxilați:

$$CH_3{-}(CH_2)_{10}{-}CH_2OH + 8CH_2{-}CH_2 \xrightarrow{\text{Bază}} CH_3(CH_2)_{10}CH_2(OCH_2CH_2)_8OH \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2SO_4} CH_3(CH_2)_{10}CH_2(OCH_2CH_2)_8O{-}SO_3H$$

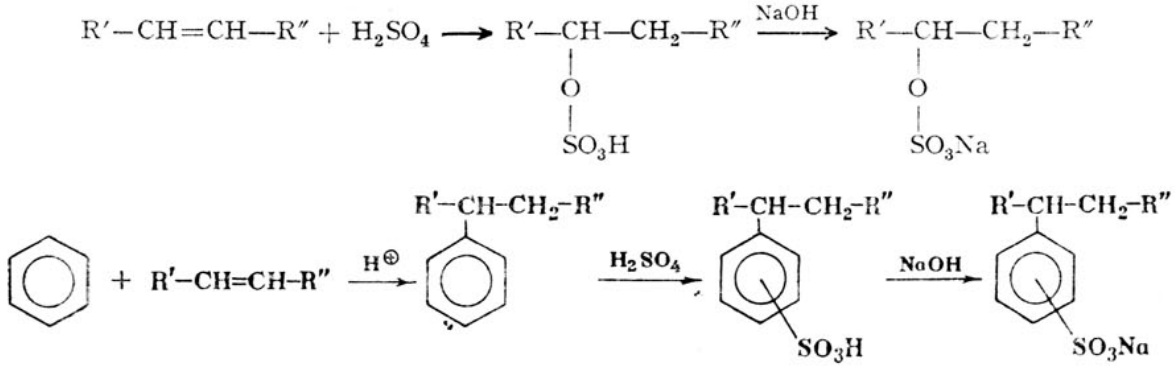
Sărurile lor de sodiu se folosesc, de asemenea, ca detergenți ionici.

Sărurile de sodiu ale sulfaților acizi de alchil intră alături de alchil-arilsulfonații de sodiu și în compoziția detergenților numți comercial Alba sau Dero obținuți (la Ploiești) din benzine rezultate în procesul de cracare, bogate în olefine (40—44%) cu C_7—C_{12} și hidrocarburi aromatice (12%) cu C_6—C_{11}.

Prin tratarea benzinei cu acid sulfuric monohidrat se produce adiția acidului sulfuric la olefine și alchilarea de olefine pe aromate, iar prin tratarea ulterioară cu acid sulfuric fumans (20% SO_3) se produce sulfonarea produselor de alchilare. Produsele de reacție sînt apoi neutralizate cu hidroxid de sodiu.

Alchil-aril-sulfonații de sodiu nu sînt biodegradabili.

Cei doi compuși tensioactivi, din compoziția detergentului rezultă după următoarele scheme de reacții:



Esteri neutri ai acidului sulfuric se pot obține prin reacția eterilor cu trioxid de sulf:

$$(CH_3)_2O + SO_3 \longrightarrow SO_2(OCH_3)_2$$

sau a alcoolilor cu acid clorsufonic.

$$2CH_3—CH_2OH + ClSO_3H \longrightarrow SO_2(OCH_2—CH_3)_2 + HCl + H_2O$$

Sulfatul de metil (*T. f.* 189°C) și *sulfatul de etil* (*T. f.* 202°C) se folosesc ca agenți de alchilare în locul halogenurilor de metil sau de etil foarte volatile. Sulfatul de metil este foarte toxic.

8.9.2. Esteri ai acidului azotic

Esterii acidului azotic se pot obține prin reacția directă de echilibru dintre alcooli și acid azotic:

$$CH_3—CH_2OH + HONO_2 \rightleftharpoons CH_3—CH_2—O—NO_2 + H_2O$$

Nitrații de alchil sînt lichide incolore distilabile, fără descompunere dar care la supraîncălzirea vaporilor lor explodează. Stabilitatea lor scade cu creșterea numărului de grupe nitro din moleculă. Astfel *trinitratul glicerinei*, numit greșit *nitroglicerină*, prin încălzire bruscă sau prin lovire explodează. Explozia este produsă de oxidarea atomilor de carbon și de hidrogen cu oxigenul din grupele nitrice cînd rezultă produse gazoase:

$$2\,\begin{matrix} CH_2—ONO_2 \\ | \\ CH—ONO_2 \\ | \\ CH_2—ONO_2 \end{matrix} \longrightarrow 6CO_2 + 5H_2O + 3N_2 + 1/2O_2$$

Nitroglicerina lichidă este foarte sensibilă la șoc și de aceea pentru a putea fi folosită ca exploziv este îmbibată în kieselgur (după propunerea

lui N o b e l, 1867). Astfel preparată explodează numai sub influența unei capse de fulminat de mercur și se folosește ca exploziv sub denumirea de dinamită.

Trinitratul de glicerină se folosește în tratamentul anghinei pectorale, ca medicament vasodilatator și hipotensor.

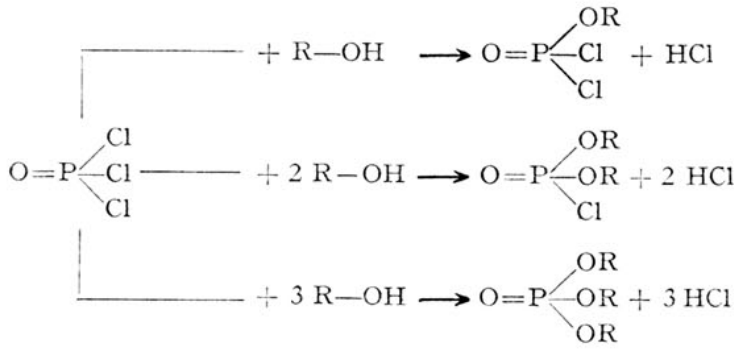
Tetranitratul eritritolului și al pentaeritritolului sînt folosiți ca medicamente vasodilatatoare.

Se pot obține nitrați și de la polihidroxiderivați macromoleculari ca celuloza (pag. 466).

8.9.3. Esteri ai acidului fosforic

De la acidul fosforic se cunosc *esteri neutri* și *esteri acizi*. Unul dintre monoesteri, acidul glicerinfosforic, este foarte răspîndit în natură.

Esterii fosforici se pot obține prin reacția oxiclorurii de fosfor cu alcooli sau fenoli cînd rezultă în funcție de raportul dintre reactanți monoalchildiclorfosfați, dialchilmonoclorfosfați și trialchilfosfați:



Alchilclorfosfații după separare prin distilare se supun hidrolizei cînd rezultă fosfații acizi corespunzători:

$$ROPOCl_2 + 2\,H_2O \longrightarrow ROPO(OH)_2 + 2HCl$$

$$(RO)_2POCl + H_2O \longrightarrow (RO)_2POOH + HCl$$

Fosfații acizi (mono și diesteri) în amestec rezultă și prin reacția alcoolilor cu pentoxid de fosfor:

$$3\,R{-}OH + P_2O_5 \longrightarrow (RO)_2POOH + ROPO(OH)_2$$

Triesterii ca tributilfosfatul, trifenilfosfatul și tri-*o*-crezilfosfatul sînt folosiți ca plastifianți pentru produșii macromoleculari.

Diesterii acidului fosforic ca di-2(-etilhexil) fosfatul sînt folosiți ca schimbători de ioni lichizi:

Monoesterii acidului fosforic cu 10—14 atomi de carbon sînt folosiți ca agenți de antistatizare la prelucrarea fibrelor sintetice.

8.9.4. **Esteri ai acidului fosforos**

Esterii acidului fosforos se pot obține prin tratarea alcoolilor cu triclorură de fosfor în prezența unei baze (amine):

$$3\ R{-}OH + PCl_3 \longrightarrow P(OR)_3 + 3\ HCl$$

Trialchilfosfiții hidrolizează ușor dînd dilachilfosfiți mai stabili:

$$P(OR)_3 + H_2O \longrightarrow P(OR)_2OH + ROH$$

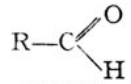
Dilachilfosfiții sînt de fapt *fosfonați*, $HPO(OR)_2$ în care fosforul este pentavalent.

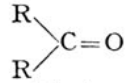
Trialchil și triaril fosfiții se oxidează ușor la fosfații corespunzători și de aceea unii dintre ei se folosesc ca antioxidanți pentru produșii macromoleculari.

9

COMPUȘI CARBONILICI

Compușii carbonilici se caracterizează prin prezența în molecula lor a grupei carbonil $>C=O$. Cînd această grupă este legată de un atom de hidrogen și un radical organic compusul este numit *aldehidă*, iar cînd este legată de doi radicali organici compusul este numit *cetonă*.


Aldehidă


Cetonă

9.1. NOMENCLATURĂ

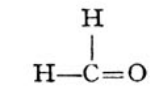
Conform nomenclaturii sistematice (IUPAC), prin adăugarea la numele hidrocarburii de la care derivă, a sufixului *al* rezultă numele aldehidelor (etanal, propanal), iar a sufixului *on* (ă), numele cetonelor (propanonă, butanonă).

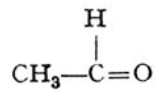
Pentru aldehide se folosesc și denumiri derivate de la acizii cu aceeași structură (aldehidă formică sau formaldehidă, aldehidă acetică sau acetaldehidă, aldehidă benzoică sau benzaldehidă etc.)

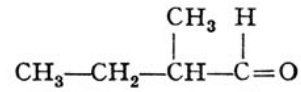
Primul mod de nomenclatură sistematică este folosit cu deosebire în seria alifatică.

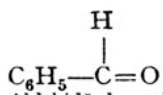
Pentru aldehidele aromatice se folosește mai ales cel de al doilea mod de nomenclatură, care este simplu și semnificativ, astfel, se folosește denumirea de aldehidă benzoică și nu de fenilmetanal sau de formilbenzen.

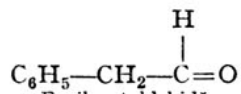
Pentru cetonele aromatice nomenclatura sistematică este dificil de aplicat din care cauză se folosesc denumiri comune intrate în uz ca acetofenonă, benzofenonă etc.

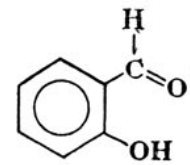

Aldehidă formică (formaldehidă sau metanal)

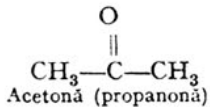

Aldehidă acetică (acetaldehidă sau etanal)

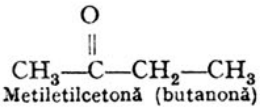

Aldehidă 2-metil butirică (2-metil butiraldehidă 2-metil butanal)

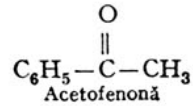

Aldehidă benzoică (benzaldehidă)


Fenilacetaldehidă (Feniletanal)


Aldehidă salicilică (salicilaldehidă *o*-hidroxibenzaldehidă)


Acetonă (propanonă)


Metiletilcetonă (butanonă)


Acetofenonă

Ținînd seama mai ales de proprietățile lor, compușii carbonilici pot fi împărțiți în trei clase:

— compuși monocarbonilici saturați, cu catene de carbon saturate sau aromatice;

— compuși dicarbonilici și policarbonilici saturați;

— compuși carbonilici nesaturați, care pe lîngă funcțiunea carbonil mai conțin în moleculă una sau mai multe duble legături C=C.

9.3. COMPUȘI MONOCARBONILICI SATURAȚI

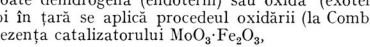
9.3.1. Metode de obținere

1) Prin dehidrogenarea sau oxidarea alcoolilor primari se obțin aldehide. Reacția se poate realiza folosind agenți oxidanți foarte puternici ca bicromatul de sodiu în mediu acid sau folosind catalizatori și aer. De exemplu, metanolul se poate dehidrogena (endoterm) sau oxida (exoterm) la formaldehidă. La noi în țară se aplică procedeul oxidării (la Combinatul chimic Victoria), în prezența catalizatorului $MoO_3 \cdot Fe_2O_3$,

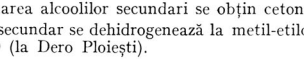
$$CH_3OH + 1/2\ O_2 \xrightarrow{350°C} CH_2O + H_2O; \quad \Delta H = -38\ \text{kcal/mol}$$

Prin dehidrogenarea alcoolilor secundari se obțin cetone.

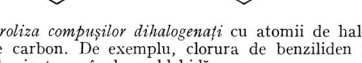
Alcoolul butilic secundar se dehidrogenează la metil-etilcetonă în prezența catalizatorului ZnO (la Dero Ploiești).



iar ciclohexanolul se dehidrogenează la ciclohexanonă pe un catalizator aliaj de Zn și Fe (la Uzina de fire și fibre sintetice Săvinești).



2) Prin hidroliza compușilor dihalogenați cu atomii de halogen legați la același atom de carbon. De exemplu, clorura de benziliden prin hidroliză în mediu slab bazic trece în benzaldehidă:



3) Acizii carboxilici nu pot fi reduși decît rareori la aldehide datorită stabilității ridicate a grupei carboxil. De aceea acizii sînt transformați în compuși cum sînt clorurile acizilor care pot fi apoi hidrogenate la aldehide. Pentru creșterea randamentului se folosește catalizator de paladiu otrăvit cu sulf:

$$R{-}COOH \xrightarrow{SOCl_2} R{-}COCl \xrightarrow[Pd(S)]{H_2} RCHO + HCl$$

4) Prin adiția apei la tripla legătură a hidrocarburilor acetilenice rezultă aldehide (pag. 110) sau cetone:

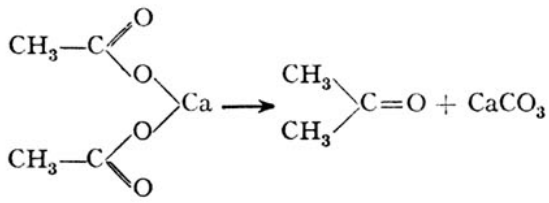
$$HC{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow (CH_2{=}CHOH) \longrightarrow CH_3{-}CHO$$

$$C_6H_5{-}C{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow C_6H_5{-}CO{-}CH_3$$

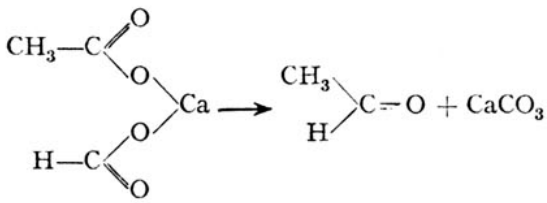
Reacția de formare a acetaldehidei are importanță industrială. Ea se realizează cu ajutorul catalizatorului sulfat de mercur la Combinatul chimic Craiova și Uzina chimică Rîjnov (pag. 110).

5) Prin descompunerea termică a sărurilor de calciu sau de bariu ale acizilor organici:

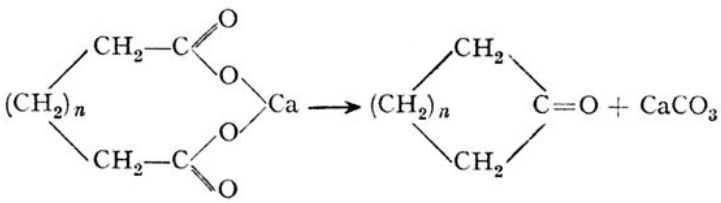
De exemplu:



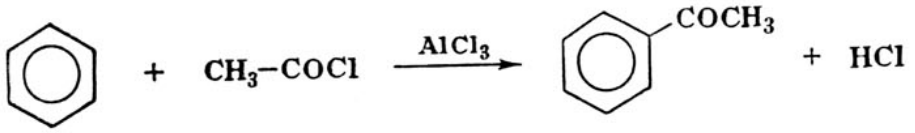
Pentru obținerea aldehidelor se folosește un amestec de formiat de calciu și sarea de calciu a unui alt acid:



Prin descompunerea sărurilor de calciu ale acizilor bibazici cu peste cinci atomi de carbon rezultă cetone ciclice cu un atom de carbon mai puțin decît acidul de la care s-a plecat.



6) Prin substituție electrofilă se pot obține cetone folosind clorurile acizilor și $AlCl_3$ catalizator (pag. 136).



Acetofenonă

Benzofenonă

7) Prin *sinteze „oxo"*. Adiția unui mol de oxid de carbon și a unuia de hidrogen la o dublă legătură olefinică cu formarea unui amestec de aldehide cu catenă liniară și ramificată este numită sinteză „oxo" sau *hidroformilare*. De exemplu, plecînd de la propenă se obține un amestec de *n*-butiraldehidă și izobutiraldehidă.

$$CH_3—CH=CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow \begin{cases} \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—CHO \\ \rightarrow CH_3—CH(CHO)—CH_3 \end{cases}$$

Reacția de hidroformilare are loc la 300 at și 150°C în prezența cobaltului care în condițiile de reacție se transformă în dicobaltocarbonil $Co_2(CO)_8$ și hidrogenocarbonil de cobalt:

$$Co_2(CO)_8 + H_2 \longrightarrow 2\ HCo(CO)_4$$

aceștia din urmă se adiționează la alchenă dînd alchil-cobalt-tetracarbonilul corespunzător care suferă o transpoziție.

$$R—CH_2=CH_2 + HCo(CO)_4 \longrightarrow R—CH_2—CH_2—Co(CO)_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R—CH_2—CH_2—CO—Co(CO)_3$$

În prezența hidrogenului și a oxidului de carbon se formează aldehida și hidrogenocarbonilul de cobalt:

$$R—CH_2—CH_2—CO—Co(CO)_3 \xrightarrow{H} R—CH_2—CH_2—CHO + HCo(CO)_3 \xrightarrow{CO} HCo(CO)_4$$

Sinteza „Oxo" se aplică într-o instalație la Combinatul Chimic Rîmnicu Vîlcea pentru obținerea *n*-butiraldehidei și izobutiraldehidei.

8) Prin oxidarea 1, 2-diolilor (pag. 189).

9) Prin deshidratarea diolilor terțiari (pag. 190).

10 Prin formilarea hidrocarburilor aromatice cu un amestec de CO și HCl (care reacționează sub formă de clorură a acidului formic ce nu s-a

putut însă izola) în prezență de catalizatori Friedel-Crafts $AlCl_3$, $TiCl_4 \cdot AlBr_3$ (*sinteza* Gattermann-Koch).

$$ArH + HCOCl \xrightarrow{AlCl_3} ArCHO + HCl$$

Fluorura de formil, HCOF, care se poate izola, reacționează cu hidrocarburile aromatice reactive dînd aldehide, în prezența BF_3 cu care formează un fluoroborat complex cu structura: H—C(=O)—F : BF_3.

9.3.2. Proprietăți fizice

Aldehidele și cetonele posedă temperaturi de fierbere mai ridicate decît hidrocarburile parafinice cu mase moleculare apropiate datorită polarității grupei carbonil.

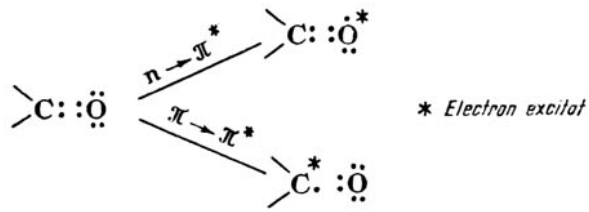
Compușii carbonilici nu dau asociații moleculare ca alcoolii și apa. De aceea au temperaturi de fierbere mai coborîte decît alcoolii corespunzători.

În tabelele 18 și 19 sînt trecuți cîțiva reprezentanți ai aldehidelor și cetonelor.

Compușii carbonilici cu pînă la cinci atomi de carbon sînt solubili în apă, iar următorii sînt foarte puțin solubili sau insolubili în apă.

9.3.3. Caracterizări spectrale

Grupa carbonil este un cromofor. Ea are doi electroni $2p_x$ neparticipanți (de nelegătură) n (pag. 229). Prin tranziții $n \longrightarrow \pi^*$, unul din electronii de nelegătură (n) trece în orbitalul de antilegătură π^*, tranziții ce necesită o energie mică; din această cauză maximele de absorbție apar în *UV* la lungimi de undă mari, $\lambda = 270—290$ nm (cu intensități mici). Cealaltă pereche de electroni neparticipanți $2s$ nu suferă tranziții.



Tranziția unui electron din cei ce formează orbitalul de legătură π (din $2p_z$) într-un orbital de antilegătură π^*, tranziție $\pi \longrightarrow \pi^*$, necesită energii mai mari și maximele de absorbție corespunzătoare apar în *UV* la lungimi de undă mai mici $\lambda = 190—200$ nm (cu intensități mari).

În *IR* vibrația de valență a grupei $\rangle C{=}O$ determină apariția unei benzi de absorbție în regiunea 1 740—1 660 cm^{-1}. Poziția benzii este influențată de efectele inductive și de conjugare ale substituenților, formarea legăturilor de hidrogen sau de tensiunea în ciclu, în cazul cetonelor ciclice. Astfel, benzile

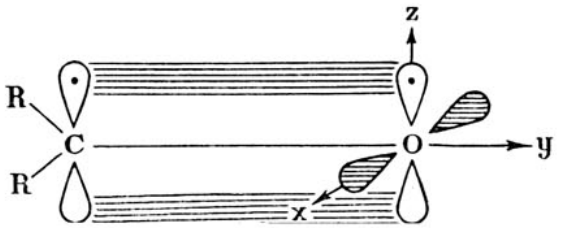
caracteristice sînt la: 1 740—1720 cm^{-1} pentru aldehidele alifatice saturate 1 705—1 685 cm^{-1} pentru cele nesaturate și aromatice, 1 720—1 719 pentru cetonele alifatice saturate, 1 695—1 665 cm^{-1}, pentru cele nesaturate și la 1 695— 1587 cm^{-1} pentru chinone.

Intensitatea absorbției este mai mare decît aceea corespunzătoare legăturii C=C.

Spectrele RMN sînt afectate de efectul inductiv puternic (—I) al grupei carbonil și de anizotropia magnetică a dublei legături C=O. Ambele efecte dezecranînd protonul aldehidic, valorile lui δ sînt foarte mari, $\cong 10$ ppm. Protonii cetonelor sînt dezecranați mai ales de efectul —I, semnalele lor găsindu-se la valori mai mici ale lui δ decît cele ale protonilor aldehidici. De exemplu deplasările chimice ale protonilor din poziția α ai cetonelor alifatice, $CH_3—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—R$, au valori mici, $\delta = 0{,}3$ ppm.

9.3.4. Proprietăți chimice

Atomul de carbon al grupei carbonil este hibridizat trigonal ca atomii de carbon ai legăturilor olefinice; unghiurile C—C—C și C—C—O la acetonă sînt apropiate de 120°. Se consideră că atomul de oxigen este nehibridizat, orbitalele $2p_y$ și $2p_z$ formînd legături σ și respectiv π, iar cele două perechi de electroni care rămîn se găsesc în orbitale de nelegătură $2p_x$ și $2s$.



Legătura dublă C=O este o legătură puternică, avînd o energie de 179 kcal, mai mare decît dublul energiei legăturii simple C—O (2 × 85,5 kcal) în comparație cu legătura dublă C=C a cărei energie, 145,8 kcal, este mai mică decît dublul energiei legăturii simple C—C (2 × 82,6 kcal).

Hidrogenarea dublei legături $>C=O$ are loc mai încet și este mai puțin exotermă decît adiția hidrogenului la dubla legătură C=C.

$$>C=O + H_2 \longrightarrow >C\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} ; \quad \Delta H = -12 \text{ kcal},$$

$$>C=C< + H_2 \longrightarrow -\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{H}{\overset{|}{C}}- ; \quad \Delta H = -30 \text{ kcal}.$$

Reactivitatea dublei legături, C=O, este însă mai mare datorită diferenței de electronegativitate între atomii de carbon și de oxigen, ce duce la deplasarea electronilor π ai dublei legături către atomul de oxigen.

$$>\overset{\delta\oplus}{C}=\overset{\delta\ominus}{O}$$

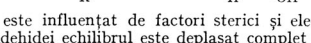
Existența polarității legăturii carbonilice, ușurează adiția unor reactanți polari ca apa, hidracizii $\overset{\delta\oplus}{H}—\overset{\delta\ominus}{X}$ și compușii organomagnezieni $\overset{\delta\ominus}{R}—\overset{\delta\oplus}{MgX}$ la dubla legătură C=O în comparație cu aceea la dubla legătură C=C.

Un rol important în determinarea vitezei reacțiilor de adiție, ca și a altor reacții ale grupei carbonil îl are volumul substituenților de la atomul de carbon al grupei carbonil, împiedecarea lor sterică.

9.3.4.1. Reacții de adiție

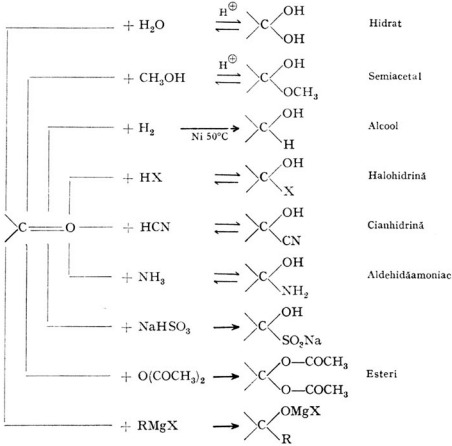
Principalele *reacții de adiție* sînt grupate în schema alăturată.

1) În soluțiile apoase aldehidele inferioare și unele cetone formează hidrați. Reacția este catalizată de acizi și baze:

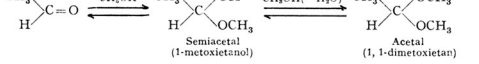


Echilibrul este influențat de factori sterici și electrici. De exemplu, la reacția formaldehidei echilibrul este deplasat complet spre dreapta. Hidrații nu pot fi izolați deoarece la îndepărtarea apei trec din nou în aldehide. Existența lor a putut fi pusă în evidență cu ajutorul metodelor spectroscopice. De exemplu în *UV*, nu se găsește banda grupei carbonil.

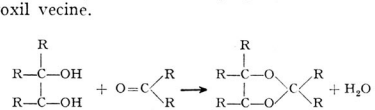
Unele aldehide, cum este tricloracetaldehida (cloralul), sau cetone, ca tricloracetona, formează hidrați stabili. De exemplu, cloralul formează un hidrat cristalin cu *T.t.* 57°C.



2) Aldehidele adiționează alcooli formînd semiacetali. Reacția este catalizată de acizi sau de baze. Semiacetalii, încălziți cu un exces de alcool, numai în mediu puternic acid, se eterifică cu încă o moleculă de alcool formînd *acetali*.



Cetonele reacționează direct numai cu 1,2-glicolii cînd rezultă *cetali* ciclici (corespunzători acetalilor). De aceea reacția permite identificarea compușilor cu grupe hidroxil vecine.

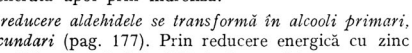


Acetalii sînt compuși stabili, distilabili, mai puțin stabili decît eterii (la hidroliza acidă). Prin acetalizare se poate proteja grupa carbonil de acțiunea reactanților folosiți asupra altor grupe din moleculă. Grupa carbonil poate fi regenerată apoi prin hidroliză.

3) Prin reducere aldehidele se transformă în alcooli primari, iar cetonele în alcooli *secundari* (pag. 177). Prin reducere energică cu zinc amalgamat și HCl, grupa CO este redusă la CH_2 (reducere C l e m m e n s e n pag. 80).

4) Prin adiție de hidracizi mai ales de acid clorhidric și bromhidric se formează *halohidrine*, instabile. Din această cauză acestea reacționează cu alți compuși care pot fi adăugați, cum ar fi alcoolii.

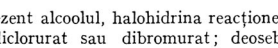
Se obțin, datorită formării intermediare a halohidrinelor, eteri α-halogenați, cum este eterul clormetilic:



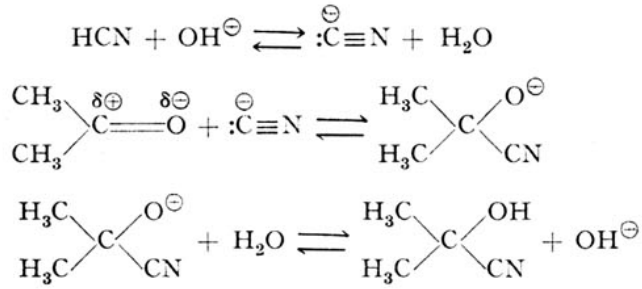
Dacă nu este prezent alcoolul, halohidrina reacționează cu ea însăși formînd un eter α,α'-diclorurat sau dibromurat; deosebit de reactiv și de toxic:

$$BrCH_2OH + HO{-}CH_2Br \longrightarrow BrCH_2{-}O{-}CH_2Br + H_2O$$

5) Acidul cianhidric se adiționează la multe aldehide și cetone cu formare de *α-cianoalcooli* numiți frecvent *cianhidrine*.



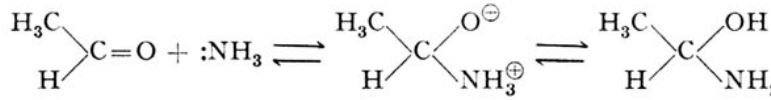
Reacția este catalizată de baze al căror ion hidroxid transformă HCN în ion cianură, nucleofil.



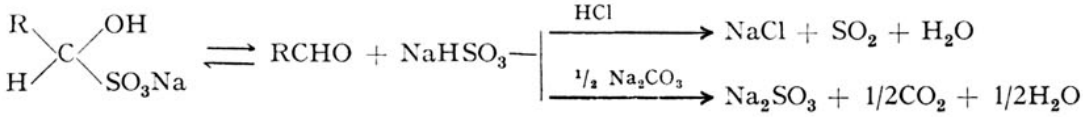
În ultima etapă a reacției se regenerează catalizatorul bazic.

Cianhidrinele sînt folosite în sinteză. Prin deshidratare trec în cianoalchene iar prin hidroliză în hidroxiacizi.

6) Aldehidele adiționează amoniac cu formarea unui aduct *aldehidă-amoniac*, instabil, care se poate deshidrata sau polimeriza. Asemenea aducți sînt intermediari în unele reacții importante



7) Aldehidele și cetonele (cu excepția celor care au în vecinătatea grupei carbonil un nucleu aromatic) *adiționează bisulfit de sodiu formînd compuși bisulfitici*, care sînt săruri ale acizilor sulfonici cu o grupă OH în poziția α. Compușii bisulfitici fiind cristalizați și insolubili în solvenți organici se pot folosi pentru izolarea aldehidelor sau a cetonelor din amestecuri cu alți compuși. Din ei se recuperează compusul carbonilic prin încălzire cu acizi diluați, cînd rezultă hidroxiacidul liber, care fiind instabil se descompune cu formare de aldehidă sau cetonă, dioxid de sulf și apă. Descompunerea se poate realiza și cu carbonat de sodiu:



8) Anhidrida acetică se adiționează la dubla legătură carbonilică a aldehidelor cu formare de *acetați*.

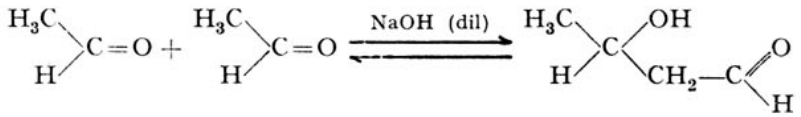
9) Aldehidele și cetoanele adiționează compuși organo-magnezieni, iar produșii de adiție sînt apoi descompuși cu apa pentru a forma alcooli (pag. 178).

9.3.4.2. Reacții de condensare

Aldehidele și cetonele pot reacționa cu compușii organici, care au în molecula lor o grupă $\rangle CH$, $\rangle CH_2$, $-CH_3$, în care legăturile C—H sînt activate de vecinătatea unor grupe atrăgătoare de electroni (ca —COOH, $\rangle C=O$, $-NO_2$, —CN etc.) cu formarea de noi legături C—C și eliminarea de apă.

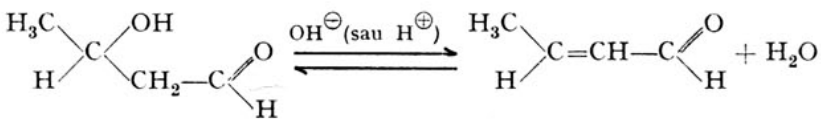
Dintre compușii cu grupe active, $\rangle CH$, $\rangle CH_2$, $-CH_3$ fac parte însăși aldehidele și cetonele care se pot astfel condensa între ele.

1) În mediu acid sau bazic, o moleculă de aldehidă se poate adiționa la dubla legătură C=O a altei molecule de aldehidă cu formarea unui *aldol* reacția fiind numită *adiție aldolică* (aldolizare).



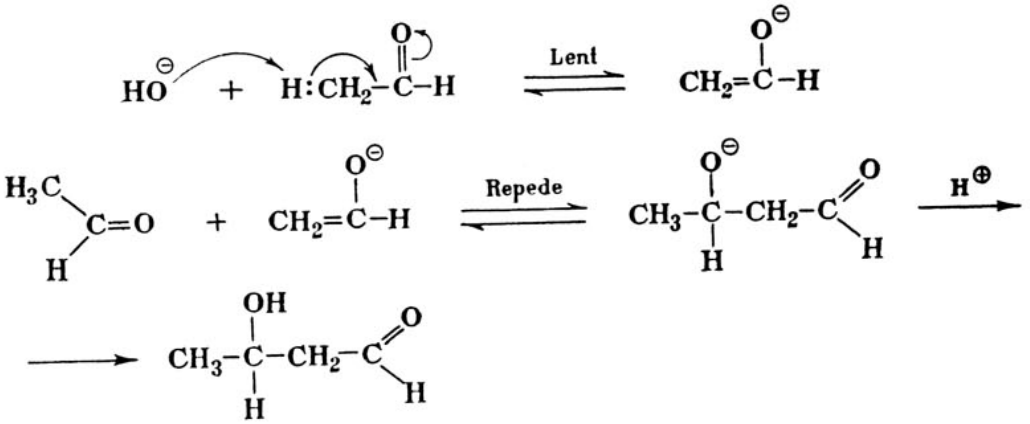
Aldol
(β-hidroxibutiraldehida)

Dacă amestecul de reacție este încălzit, aldolul se deshidratează. Reacția este numită *condensare crotonică*, sau crotonizare, de la aldehida crotonică.



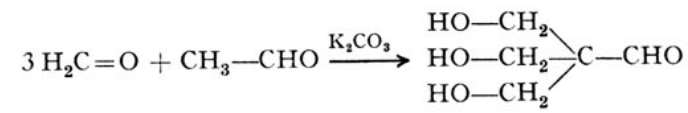
Aldehidă crotonică

Primul stadiu în adiția aldolică este formarea anionului enoxid (printr-o reacție monomoleculară lentă) la care apoi se adiționează repede o moleculă de compus carbonilic.

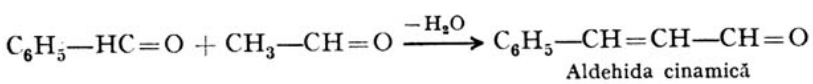


Anionul format trece în produsul de condensare neutru prin acceptarea protonului ce-l cedează compusul format între baza inițială și protonul cedat în primul stadiu.

Adiția aldolică se poate realiza și între aldehide diferite:

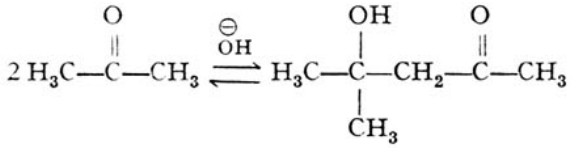


Aldehidele aromatice, care nu au hidrogen reactiv, nu pot reacționa între ele, dar se condensează cu aldehidele alifatice (*reacție* C l a i s e n):

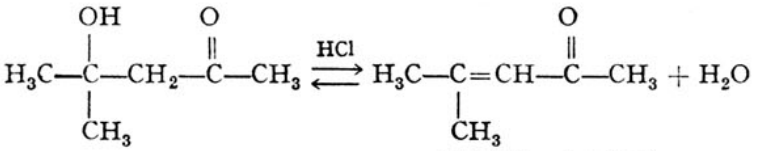


Aldehida cinamică

Cetonele pot suferi o reacție similară cu reacția de aldolizare a aldehidelor, dar spre deosebire de cazul aldehidelor, la echilibru procentele produselor de adiție sînt mici datorită unor împiedicări sterice și a faptului că legătura carbonilică a cetonelor este cu circa 4 kcal mai puternică decît a aldehidelor. De exemplu acetona, în mediu bazic formează un produs de adiție numit *diacetonalcool* care la echilibru reprezintă 5% din amestec.



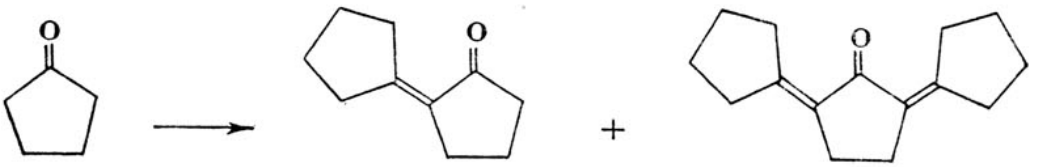
Diacetonalcoolul se poate crotoniza prin eliminarea unei molecule de apă, formînd oxid de mesitil:



4-Metil-3-penten-2-onă
(oxid de mesitil)

Trei molecule de acetonă pot suferi o reacție de condensare, crotonică, prin tratare cu acid sulfuric concentrat, cu formarea mesitilenului (pag. 131).

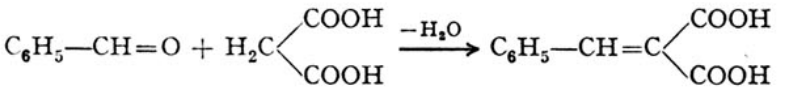
Cetonele ciclice se pot crotoniza în prezența etoxidului de sodiu, de exemplu, ciclopentanona formează ciclopentilidenciclopentanonă și diciclopentilidenciclopentanonă.



Se pot realiza și condensări de aldehide cu cetone.

2) Compușii carbonilici se pot condensa cu alți compuși funcționali care posedă grupe metilen reactive, cum sînt:

— *acidul malonic:*



Acid benzilidenmalonic

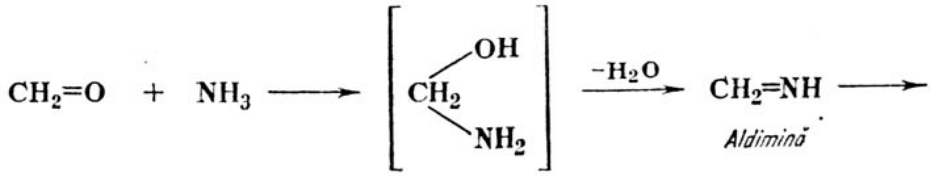
— *hidrocarburile:*

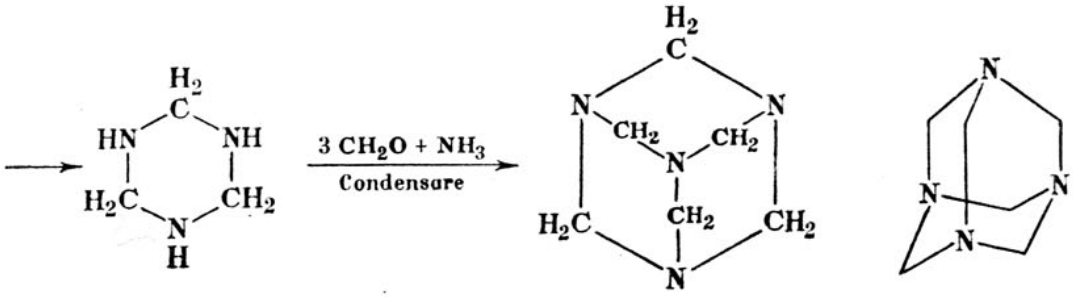
Unele hidrocarburi ca ciclopentadiena și fluorenul, care posedă atomi de hidrogen reactivi se condensează cu aldehidele sau cetonele formînd fulvene (pag. 122).

— Anhidridele acizilor carboxilici (condensare P e r k i n, pag. 279).

3) Condensări cu amoniacul. Aldehidele formează cu amoniacul compuș de adiție care uneori se pot izola în stare cristalină, ca în cazul acetaldehid-amoniacului (*T.t.* = 97°C).

Aldehida formică formează cu amoniacul un compus cristalin, hexametilentetraamina. Se consideră că se formează în primul stadiu o aldehidăamoniac care prin deshidratare dă o aldimină ce polimerizează formînd un trimer ciclic. Acesta reacționează cu trei molecule de formaldehidă și una de amoniac dînd hexametilentetramina (urotropina)





Hexametilentetramina, care are aceeași configurație spațială cu adamantanul, este un compus cristalin, ușor solubil în apă, care se descompune la încălzire înainte de topire.

Este folosită ca medicament sub numele de urotropină și la obținerea fenoplastelor. Se produce industrial la Combinatul chimic Victoria.

4) Condensarea compușilor carbonilici cu compuși de tipul R—NH_2. Compușii care conțin grupe —NH_2 se condensează cu compușii carbonilici în mediu acid cu formarea de compuși ce conțin grupa $\rangle C{=}N-$ și de apă.

— Aldehidele aromatice formează, în urma condensării cu aminele aromatice, *baze* S c h i f f (imine)

$$C_6H_5{-}CHO + H_2N{-}C_6H_5 \xrightarrow{H^{\oplus}} C_6H_5{-}CH{=}N{-}C_6H_5 + H_2O$$

Bazele S c h i f f hidrolizează ușor la încălzire cu acizi diluați.

— Prin condensare cu hidroxilamina rezultă *oxime*; produșii de condensare cu aldehidele se numesc *aldoxime*, iar cei provenind din cetone, *cetoxime*.

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + NH_2OH \xrightarrow{H^{\oplus}} \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!C{=}NOH + H_2O$$

acetonoximă

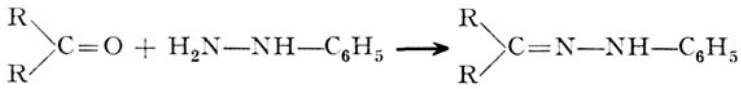
Și oximele hidrolizează ușor prin încălzire cu acid sulfuric sau clorhidric cu refacerea compusului carbonilic inițial.

— Prin condensarea aldehidelor și cetonelor cu o moleculă de hidrazină rezultă *hidrazone*, iar cu două molecule *azine* numite respectiv *aldazine* și *cetazine*

$$R_2C{=}O + H_2N{-}NH_2 \longrightarrow \underset{\text{Hidrazonă}}{R_2C{=}N{-}NH_2} \xrightarrow{R_2C=O} \underset{\text{Azină}}{R_2C{=}N{-}N{=}CR_2}$$

Hidrazonele și azinele, fiind compuși cristalizați cu temperaturi de topire definite, servesc la identificarea compușilor carbonilici. Prin încălzire cu acizi minerali ele hidrolizează cu refacerea compușilor carbonilici.

— Prin condensare cu fenilhidrazina în soluție alcoolică aldehidele și cetonele dau *fenilhidrazone*

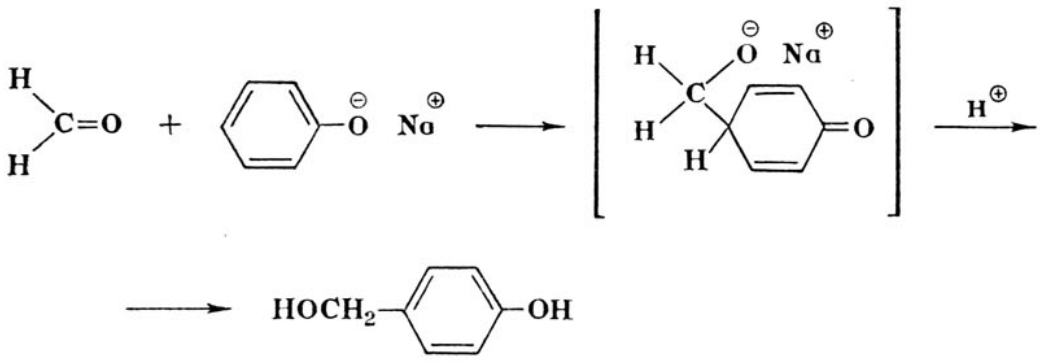


Fenilhidrazonă

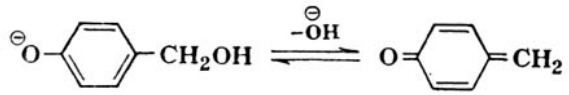
Fenilhidrazonele avînd temperaturi de topire ridicate și putîndu-se recristaliza din solvenți organici sînt folosite la separarea, purificarea și caracterizarea compușilor carbonilici.

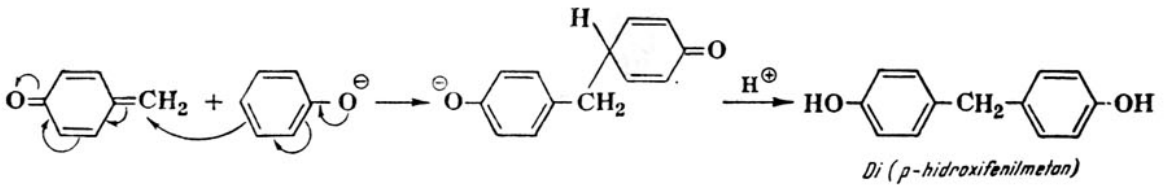
Similar, cu semicarbazida, $H_2N—NHCONH_2$ se formează semicarbazone, $>C=N—NHCONH_2$.

5) Condensări cu fenoli. În mediu bazic aldehidele reacționează cu unii fenoli după o adiție de tip aldolic. De exemplu fenolul, în mediu slab alcalin, formează cu aldehida formică alcool *p*-hidroxibenzilic și *o*-hidroxibenzilic



Sub acțiunea bazelor are loc adiția la produsul de deshidratare al alcoolului hidroxibenzilic cu formarea de dihidroxifenilmetan,

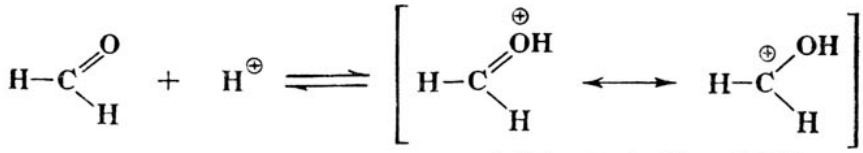




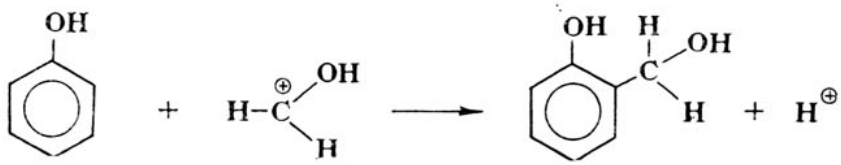
Di (p-hidroxifenilmetan)

Reacția poate continua și în pozițiile *orto*, cînd se formează produși macromoleculari numiți fenoplaste (pag. 579).

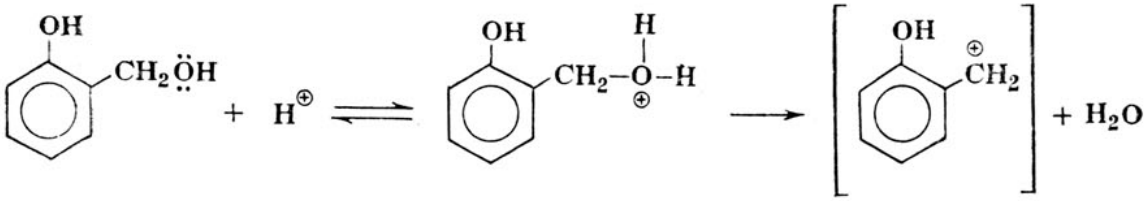
În mediu acid aldehidele se condensează cu fenolii după reacții de substituție electrofilă. Formaldehida în mediu acid fixează un proton la atomul de oxigen trecînd într-un carbocation care atacă nucleul benzenic:

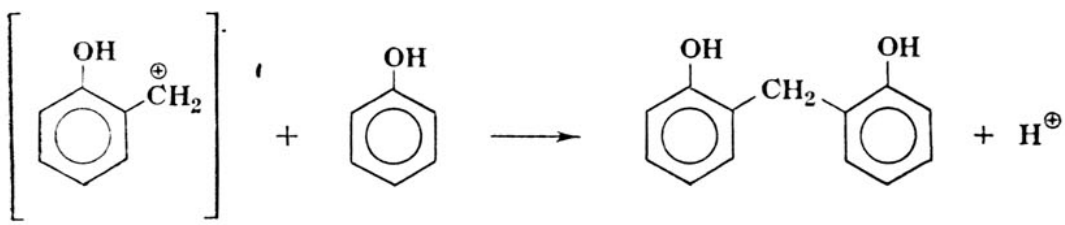


Acidul conjugat al formaldehidei



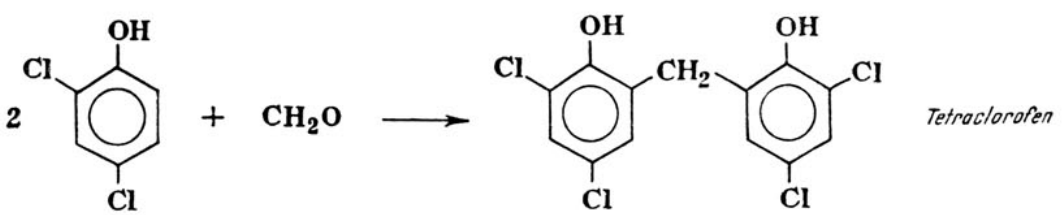
Alcoolul *o*-hidroxibenzilic se poate și el protona după care trecînd într-un carbocation foarte reactiv, atacă electrofil o moleculă de fenol:



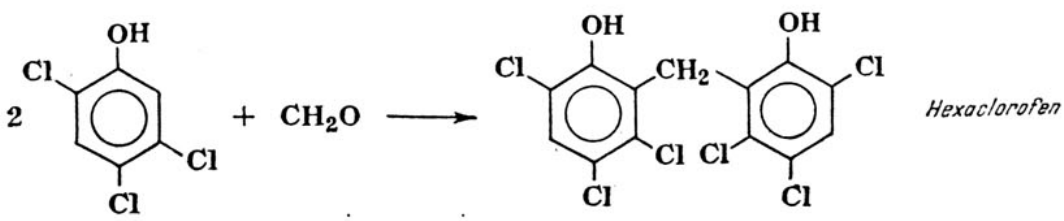


Reacția poate continua cu formarea de molecule mai mari care constituie așa-numitele novolacuri.

În mediu acid, după același mecanism reacționează cu formaldehida și halogenfenolii ca 2,4-diclorfenolul și 2,4,5-triclorfenolul:



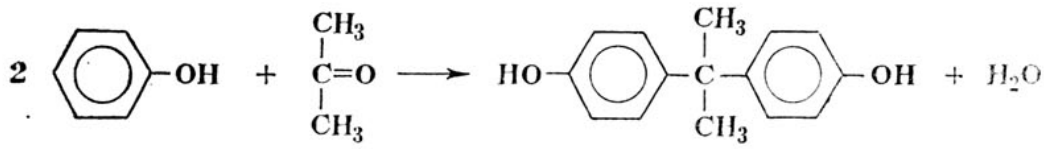
Tetraclorofen



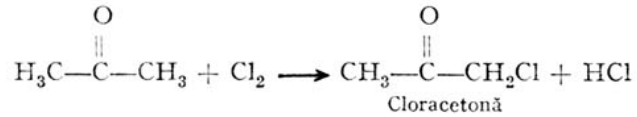
Hexaclorofen

Produsele de policondensare, 1,1'-dihidroxi-4,6,2', 4'-tetraclor-2,6' metilendifenil și 1,1'-dihidroxi-3, 4, 6, 2' 4', 5'-hexaclor-2, 6'-metilendifenil numite corespunzător tetraclorofen și hexaclorofen sînt folosite ca bacteriostatice și fungicide.

Cetonele se pot condensa cu fenolii în mediu acid. De exemplu, acetona reacționează cu fenolul în prezență de acid clorhidric concentrat sau acid sulfuric 70% cu formarea 2,2-bis(*p*-hidroxifenil) propanului numit și *bisfenol A* sau *dian*.

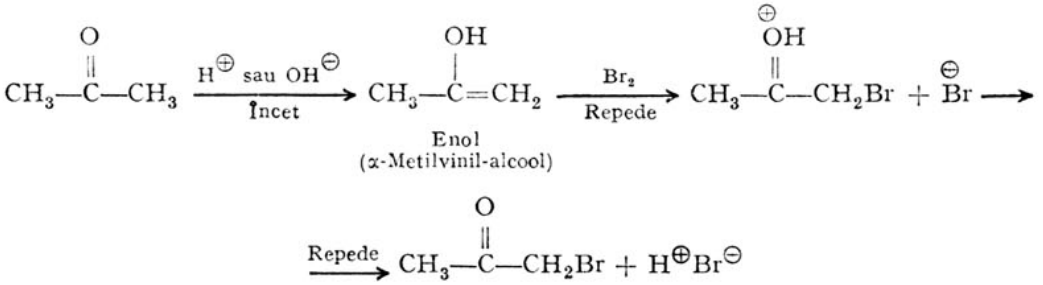


6) Halogenarea aldehidelor și cetonelor. Halogenarea compușilor carbonilici este o reacție de substituție a atomilor de hidrogen din poziția α față de grupa carbonil.



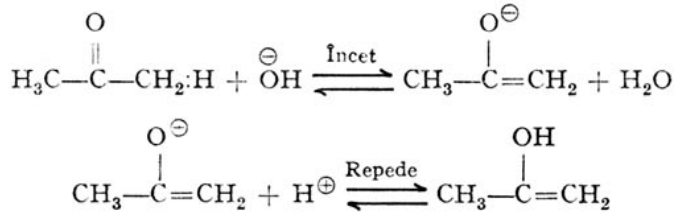
Cloracetonă

Reacția este catalizată de ioni $OH^{\ominus}$ sau $H^{\oplus}$ în concentrații moderate. Viteza de halogenare a acetonei este independentă de natura halogenului (Cl, Br sau I) și de concentrația sa. Într-un prim stadiu acetona este transformată încet de către catalizator într-un intermediar care reacționează repede cu halogenul formînd derivatul halogenat.

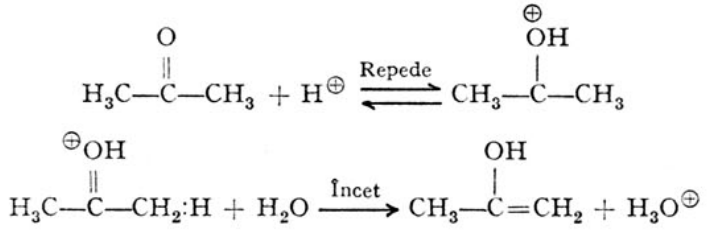


Enol
(α-Metilvinil-alcool)

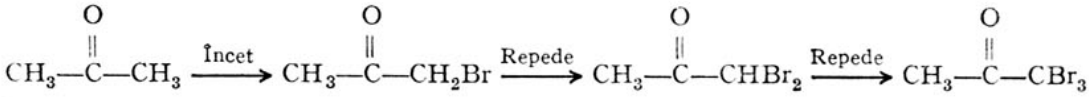
Formarea enolului în mediu bazic decurge prin intermediul unui anion astfel:



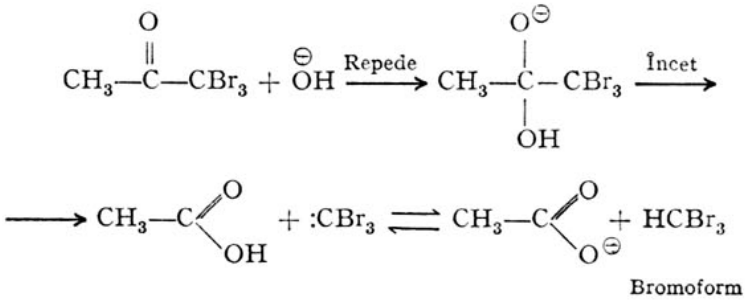
iar în mediu acid prin intermediul unei sări de oxoniu:



Reacția haloformului. Odată substituit un atom de hidrogen cu un atom de halogen în poziția α, următorii atomi de hidrogen sînt substituiți tot în α față de grupa carbonil, la același atom de carbon și mai repede datorită efectului atrăgător de electroni al halogenului.



În mediu bazic, trihalocetonele formate (derivate de la metilcetone) sînt atacate de baze cu ruperea legăturii C—C și formarea de haloform (Cl_3CH, Br_3CH, I_3CH).



Bromoform

9.3.4.3. Proprietăți chimice specifice aldehidelor

1) Oxidarea. Cu agenți oxidanți ca Ag_2O, $Cu(OH)_2$, $KMnO_4$, CrO_3 și HNO_3 alehidele sînt transformate în *acizi.*

$$R—CH=O + Ag_2O \longrightarrow R—COOH + 2\,Ag$$

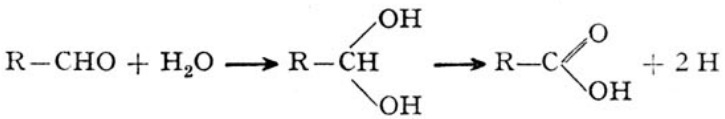
Această reacție este utilizată în analiza funcțională cînd argintul metalic rezultat se depune ca oglindă.

$$R—CH=O + 2\,Cu(OH)_2 \longrightarrow R—COOH + Cu_2O + 2\,H_2O$$

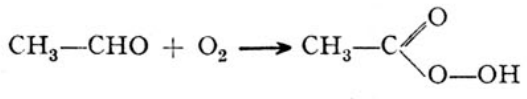
Pe această reacție se bazează utilizarea soluției F e h l i n g în analiza funcțională.

Analog reacționează permanganatul de potasiu, acidul cromic și acidul azotic.

Se consideră că, de fapt, oxidarea aldehidelor în soluție apoasă este o dehidrogenare a hidraților lor:



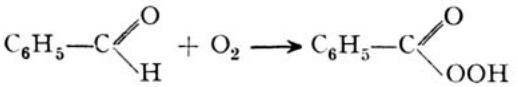
Unele aldehide se pot oxida cu oxigen molecular (din aer). De exemplu, acetaldehida este oxidată la acid peracetic prin simpla barbotare de aer.

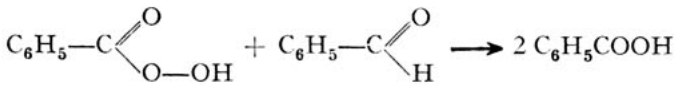


Acid peracetic

Oxidarea aldehidelor alifatice în mediu anhidru permite separarea peracizilor; în mediu apos se obțin acizi.

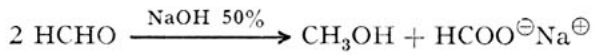
Aldehida benzoică se oxidează într-un prim stadiu la acid perbenzoic, care reacționează apoi cu o moleculă de aldehidă benzoică conducînd la acid benzoic.



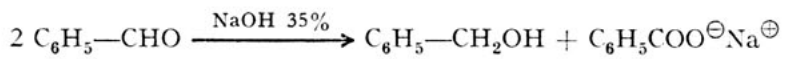


Cetonele sînt mai rezistente la oxidare decît aldehidele. Cetonele cu atomi de hidrogen în poziția α față de grupa carbonil se pot oxida datorită trecerii lor în soluții bazice, în enol care fiind nesaturat este ușor atacat de reactanți.

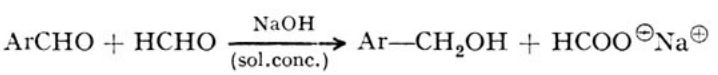
2) Reacția C a n n i z z a r o (1853). Aldehidele cu atomi de hidrogen în poziția α suferă în prezența alcaliilor *adiția aldolică* (pag. 233). Aldehidele fără atom de hidrogen în poziția α suferă în prezența alcaliilor concentrate *reacții de autooxidare și reducere* cu formarea unui amestec de *alcooli* și *sarea unui acid carboxilic*. Reacția de oxidare și reducere cunoscută sub denumirea de *reacție* C a n n i z z a r o are loc la temperatura camerei în soluții apoase sau alcoolice, concentrate, de hidroxizi alcalini. De exemplu, aldehida formică se transformă ușor în metanol și formiat de sodiu,



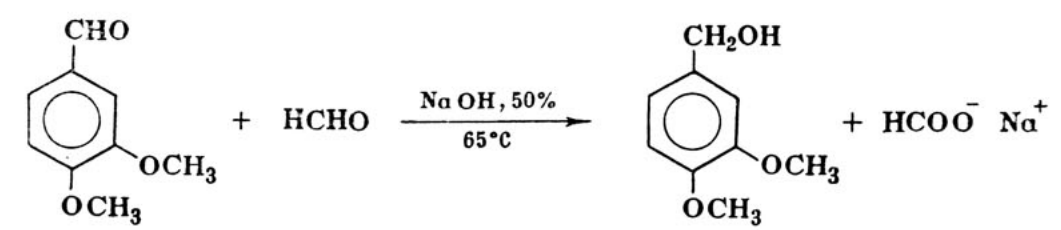
iar aldehida benzoică, reacționează cu viteză mai mare trecînd în alcool benzilic și benzoat de sodiu,



Cînd se folosește un amestec de aldehide *reacția* C a n n i z z a r o conduce la un amestec din toți produșii posibili. Dacă una din aldehide este aldehida formică, atunci datorită tendinței ei de a se oxida, se formează exclusiv formiatul de sodiu și alcoolii corespunzători celorlalte aldehide:

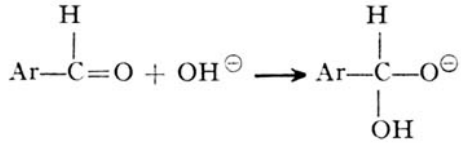


Aceste reacții sînt folosite în sinteza organică. De exemplu:

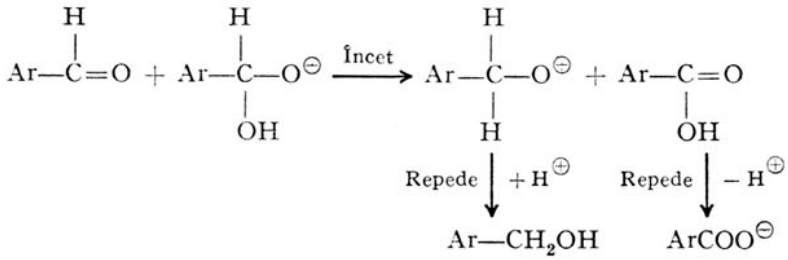


Aldehidă veratrică — *Alcool 3,4-dimetoxi benzilic*

Datele cinetice conduc la un mecanism în două etape. În prima etapă are loc adiția reversibilă a ionului hidroxil la grupa carbonil:



În etapa a doua ionul hidroxialcooxid format se adiționează la o a doua moleculă de aldehidă,



3) Reacția T i s c e n k o (1906). La tratarea *aldehidelor alifatice* sau aromatice *cu etoxid de aluminiu,* $Al(OC_2H_5)_3$, în cantități stoichiometrice are loc un proces de *oxido-reducere* din care rezultă *acidul și alcoolul* sub formă de ester. De exemplu:

$$2\,CH_3—CHO \xrightarrow{Al(OC_2H_5)_3} \underset{\text{Acetat de etil}}{CH_3—CO—O—CH_2CH_3}$$

$$2\,C_6H_5—CHO \xrightarrow{Al(OC_2H_5)_3} \underset{\text{Benzoat de benzil}}{C_6H_4—CO—O—CH_2—C_6H_5}$$

4) Reacția M e e r w e i n-P o n n d o r f-V e r l e y (1925). La tratarea unui *amestec de aldehidă și alcool primar* sau al unui *amestec de cetonă și alcool secundar cu alcooxidul de aluminiu* al alcoolului folosit are loc un proces de *oxido-reducere,* de echilibru, prin care alcoolii se oxidează la aldehide sau cetone, iar aldehidele sau cetonele se reduc la alcooli. Frecvent se folosește alcoolul izopropilic și izopropoxidul de aluminiu:

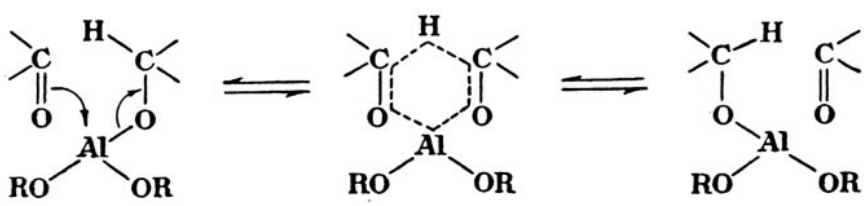
$$R_2C=O + CH_3—CHOH—CH_3 \underset{}{\overset{(i\text{-}PrO)_3Al}{\rightleftharpoons}} R_2CHOH + CH_3—CO—CH_3$$

Echilibrul reacției se poate deplasa spre dreapta luînd alcoolul izopropilic în exces și îndepărtînd acetona, din mediul de reacție, prin distilare.

Reacția este selectivă putînd fi aplicată aldehidelor plurifuncționale. De exemplu, aldehida cinamică poate fi redusă la alcoolul cinamilic fără alterarea dublei legături C=C.

$$\underset{}{CH_3—CHOH—CH_3} + \underset{\text{Aldehidă cinamică}}{C_6H_5—CH=CH—CHO} \longrightarrow \underset{}{CH_3—CO—CH_3} + \underset{\text{Alcool cinamilic}}{C_6H_5—CH=CH—CH_2OH}$$

Reacția decurge după un mecanism de transfer concertat de electroni în care metalul joacă rol de pivot:



5). Condensarea benzoinică. Prin *încălzirea unei soluții hidroalcoolice de cianură de potasiu cu aldehidă benzoică* are loc condensarea, (de fapt adiția) aldehidei benzoice cu ea însăși cu formarea unui alcool α-cetonic (α-cetol), numit *benzoină.*

$$2\ C_6H_5—CHO \xrightarrow{KCN} C_6H_5—CHOH—CO—C_6H_5$$

6). Polimerizarea aldehidelor. Termenul de polimerizare este folosit în clasa aldehidelor numai pentru reacțiile în care se formează legături noi C—O, formarea de legături noi C—C fiind definită ca *adiție aldolică.*

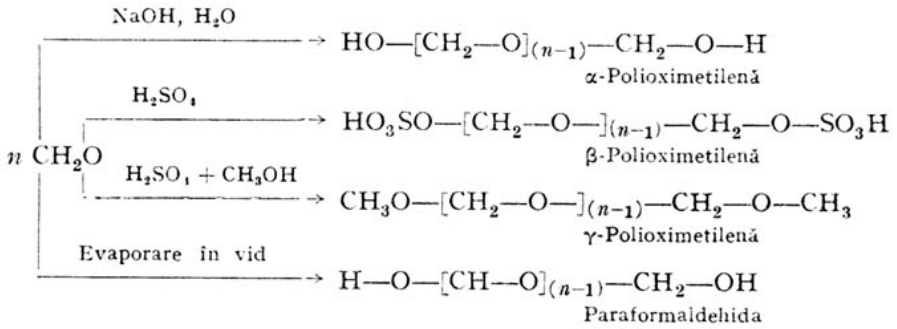
Polimerizarea aldehidelor se produce prin mecanismul general cationic sau anionic.

De exemplu aldehida formică:

$$H^{\oplus} + O=CH_2 \longrightarrow HO—CH_2^{\oplus} \xrightarrow{O=CH_2} HO—CH_2—O—CH_2^{\oplus} \text{ etc.}$$

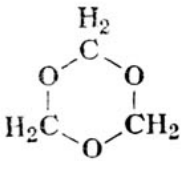
$$HO—(CH_2—O)_nCH_2^{\oplus} + OH_2 \longrightarrow HO—(CH_2—O)_n—CH_2OH + H^{\oplus}$$

În funcție de condițiile de lucru se obțin prin polimerizarea formaldehidei polimeri liniari (polioximetilene) care se deosebesc între ei prin masa moleculară și natura grupelor marginale după cum se poate vedea în schema următoare:



Polioximetilenele α, β, γ, au grade de polimerizare (n) cuprinse între 50 și 100 și se prezintă sub forma unor produse solide pulverulente.

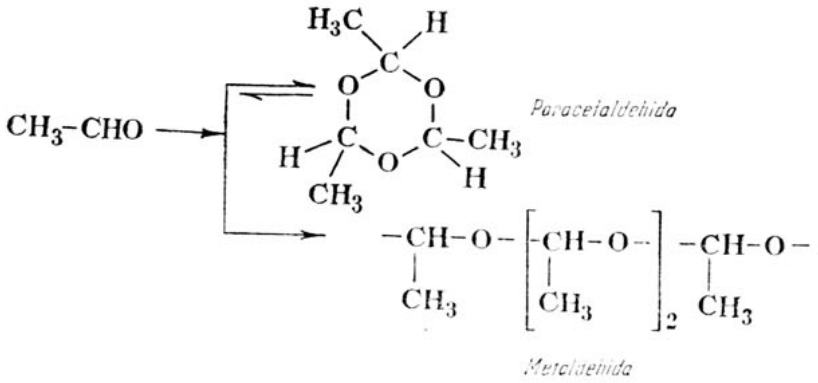
Paraformaldehida, cu grade de polimerizare de 8 pînă la 100, este solidă și astfel ușor transportabilă. Prin încălzire la 140—160° se depolimerizează trecînd în formaldehidă gazoasă. Depolimerizarea se poate realiza și la temperaturi mai joase sub influența unor reactivi; de aceea paraformaldehida se poate utiliza în locul aldehidei formice în procese de sinteză.



Prin încălzirea paraformaldehidei în prezență de acid sulfuric în vase închise se formează *trioximetilena* (trioxanul) un trimer al formaldehidei, cristalin, cu miros plăcut, solubil în apă (*T.t.* 64°C).

Prin polimerizarea formaldehidei lichide la — 80°C rezultă o poliformaldehidă cu grad ridicat de polimerizare, transparentă, dură, ce se poate fila, cu stabilitate chimică redusă din cauza grupelor terminale —CH_2OH.

Acetaldehida nu polimerizează decît în prezența unor inițiatori formînd paracetaldehida, sau polimeri liniari



Paracetaldehida sau *paraldehida* rezultă prin polimerizarea exotermă, în mediu acid. Reacția este reversibilă; la 50°C, la echilibru, amestecul de reacție conține circa 40% trimer și 60% monomer. Paraldehida pură obținută prin neutralizarea catalizatorului și distilarea monomerului este o substanță lichidă (*T.t.* 10°C, *T.f.* 124°C). Alături de paraldehidă rezultă și un tetramer ciclic, solid numit metaldehidă (alcool solidificat). Prin răcirea acetaldehidei la — 120°C rezultă macromolecule filiforme.

Celelalte aldehide alifatice polimerizează la trimeri ciclici; aldehidele aromatice nu polimerizează.

9.3.5. Reprezentanți

Metanalul sau **formaldehida,** CH_2O, se obține industrial prin oxidarea catalitică a matanolului (pag. 184).

Este un gaz (tab. 18) cu miros pătrunzător, sufocant, solubil în apă și alcool. Soluția apoasă de 40% este numită „formol" sau „formalină" și conține molecule de formaldehidă hidratată și de polimeri inferiori hidratați.

TABELA 18

Constante fizice ale unor aldehide

Denumirea	*Formula*	*T.t.* °C	*T.f.* °C	d_4^{20}
Formaldehidă	HCHO	−92	−21	0,815
Acetaldehidă	CH_3—CHO	−123	20,8	0,780
Cloral	CCl_3—CHO	−57,5	97,8	1,506
Glioxal	CHO—CHO	15	50,4	1,140
Propionaldehidă	CH_3—CH_2—CHO	−81	48,8	0,807
n-Butiraldehidă	CH_3—CH_2—CH_2—CHO	−97	74,7	0,817
izo-Butiraldehidă	$(CH_3)_2$CH—CHO	−66	61	0,794
n-Valerianaldehidă	CH_3—$(CH_2)_3$—CHO	−92	103,7	0,819
izo-Valerianaldehidă	$(CH_3)_2$CH—CH_2—CHO	−51	92,5	
Aldehidă heptilică	CH_3—$(CH_2)_5$—CHO	−42	153	0,817
Acroleină	CH_2=CH—CHO	−88	52,5	0,841
Crotonaldehidă	CH_3—CH=CH—CHO	76,5	104	$0,847^{20,5}$
β-Fenilacroleină	C_6H_5—CH=CH—CHO	−7,5	253,5	1,049
Aldehidă propargilică	CH≡C—CHO	—	59−61	
Benzaldehidă	C_6H_5—CHO	−26	179	$1,049^{17,6}$

Aldehida formică are largi utilizări la obținerea fenoplastelor, a rășinilor carbamidice, a unor coloranți și medicamente. Are proprietăți reducătoare. În soluții apoase este puternic germicidă și antivirotică. De asemenea, datorită denaturării proteinelor este folosită la conservarea preparatelor anatomice.

Etanalul sau **acetaldehida** se obține industrial prin hidratarea acetilenei (pag. 226). Este un lichid foarte volatil (tab. 18). De aceea pentru a putea fi transportată este transformată în paraaldehidă (solidă), din care se obține ușor prin depolimerizare. Principala sa utilizare este la fabricarea acidului acetic, prin oxidare.

Heptanalul sau **oenantolul** $CH_3(CH_2)_5—CHO$ (tab. 18), se obține prin descompunerea termică a acidului ricinoleic (pag. 275). Este folosit în parfumerie. Aldehidele cu catenă normală cu $C_8—C_{10}$, care se găsesc în uleiurile eterice de lămîie, trandafir și neroli, se obțin și pe cale de sinteză în scopul folosirii lor în parfumerie.

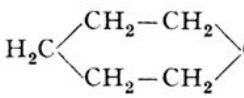
Benzaldehida $C_6H_5—CHO$ (tab. 18) se obține industrial prin hidroliza clorurii de benziliden (pag. 225), la Uzinele chimice Turda. În natură se găsește în migdalele amare, sub forma unui glicozid, amigdalina (o combinație cu acidul cianhidric și două molecule de glucoză).

Avînd miros de migdale amare, benzaldehida se folosește în parfumerie. Este un intermediar în diverse sinteze organice (de exemplu a unor coloranți pag. 564).

Propanona sau acetona, $CH_3—CO—CH_3$, se obține industrial cu deosebire prin oxidarea izopropilbenzenului (pag. 196). Este un lichid incolor (tab. 19) solubil în apă.

TABELA 19

Constante fizice ale unor cetone

Denumirea	*Formula*	*T.t.*, °C	*T.f.*, °C	d_4^{20}
Dimetilcetonă (acetonă)	$CH_3—CO—CH_3$	−95	56,1	0,797
Metiletilcetonă	$CH_3—CO—C_2H_5$	−86	79,6	0,805
Dietilcetonă	$C_2H_5—CO—C_2H_5$	−42	101,7	0,814
Di-*n*-propilcetonă	$C_3H_7—CO—C_3H_7$	−34	144,2	0,822
Cloracetonă	$CH_3—CO—CH_2Cl$	−44,5	119	1,162
Dicloracetonă simetrică	$ClCH_2—CO—CH_2Cl$	45	173,4	1,383
Biacetil	$CH_3—CO—CO—CH_3$	—	89	$0{,}981^{13,5}$
Acetilacetonă	$CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3$	−23,2	137	0,976
Oxid de mesitil	$(CH_3)_2C=CH—CO—CH_3$	−59	131	$0{,}859^{15}$
Ciclohexanonă		−45	156,7	0,948
Acetofenonă	$C_6H_5—CO—CH_3$	20	202	1,028
Benzofenonă	$C_6H_5—CO—C_6H_5$	49	305,4	$1{,}087^{50}$

Acetona este materia primă pentru obținerea metacrilatului de metil, a diacetonalcoolului și a oxidului de mesitil. Este folosită ca solvent pentru acetatul de celuloză, nitroceluloză, acetilenă etc.

Butanona, metiletilcetona, $CH_3—CO—CH_2—CH_3$, se obține industrial prin dehidrogenarea catalitică a alcoolului secundar-butilic (pag. 225). Este un lichid incolor (tab. 19) care are proprietăți și utilizări apropiate de cele ale acetonei.

Ciclohexanona se obține industrial prin dehidrogenarea catalitică a ciclohexanolului (pag. 225) Este un lichid cu miros caracteristic (tab. 19). Se folosește la sinteza caprolactamei.

Metilfenilcetona sau **acetofenona**, $C_6H_5—CO—CH_3$, este un compus lichid (tab. 19) cu miros specific pătrunzător. Se obține prin sinteze Friedel-Crafts folosind acilarea benzenului cu clorură de acetil sau cu anhidridă acetică (pag. 136) și prin oxidarea cu aer a etilbenzenului în prezența sărurilor de cobalt sau mangan, catalizatori.

$$C_6H_5—CH_2—CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{O_2} C_6H_5—CO—CH_3$$

Prin hidrogenare trece în alcoolul feniletilic secundar:

$$C_6H_5—CO—CH_3 \xrightarrow{H_2} C_6H_5—CHOH—CH_3$$

Prin oxidare cu CrO_3 sau cu HNO_3 acetofenona trece în acid benzoic:

$$C_6H_5—CO—CH_3 \xrightarrow{CrO_3} C_6H_5—COOH + CO_2 + H_2O$$

Cu clor în mediu alcalin (hipoclorit alcalin) oxidarea conduce la cloroform (reacția haloformului, pag. 239)

$$C_6H_5—CO—CH_3 \longrightarrow C_6H_5—CO—CCl_3 \longrightarrow C_6H_5—COONa + CHCl_3$$

Difenilcetona sau **benzofenona,** $C_6H_5—CO—C_6H_5$, cristalizează în două forme (una instabilă cu *T.t.* 27°C și alta stabilă cu 49°C). Se poate sintetiza folosind reacții Friedel-Crafts, din clorură de benzoil sau fosgen și benzen.

$$C_6H_6 + Cl—CO—Cl + C_6H_6 \xrightarrow[-2HCl]{AlCl_3} C_6H_5—CO—C_6H_5$$

$$C_6H_6 + Cl—CO—C_6H_5 \xrightarrow[-HCl]{AlCl_3} C_6H_5—CO—C_6H_5$$

Grupele vecine, fenil, reduc activitatea grupei carbonil. Din această cauză benzofenona nu adiționează acid cianhidric și bisulfit de sodiu și formează greu oxima și hidrazona.

Benzofenona este folosită în sinteza derivaților difenilmetanului.

9.4. COMPUȘI DICARBONILICI SATURAȚI

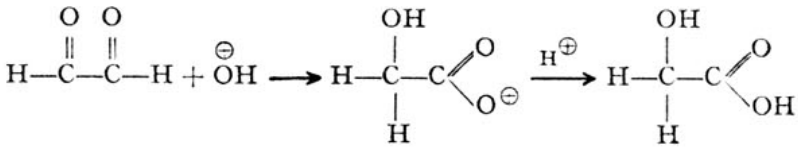
În funcție de poziția reciprocă a grupelor carbonilice se disting compuși *1,2-* sau *α-dicarbonilici*, *1,3-* sau *β-dicarbonilici* și *1,4* sau *γ-dicarbonilici* etc.

1) **Compuși *1,2*-dicarbonilici.** Prezența a două grupe carbonil vecine determină apariția culorii (galbene).

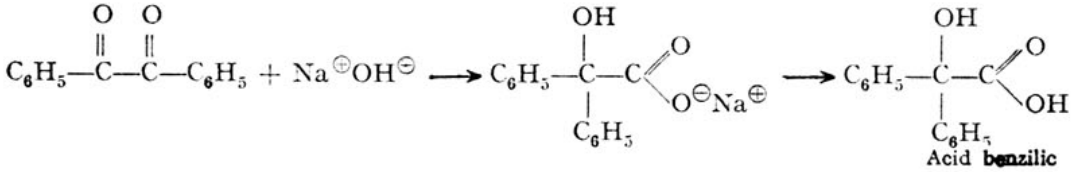
Glioxalul, OHC—CHO cea mai simplă dialdehidă se obține prin oxidarea glicolului cu aer pe catalizator de cupru.

$$HOH_2C{-}CH_2OH + O_2 \xrightarrow[Cu]{300^\circ C} OHC{-}CHO + 2\,H_2O$$

Compușii 1,2-dicarbonilici prezintă proprietățile chimice ale compușilor monocarbonilici, dar au și unele proprietăți specifice. Astfel, sub acțiunea alcalilor suferă o reacție C a n n i z z a r o intramoleculară. De exemplu, glioxalul trece în acid glicolic.

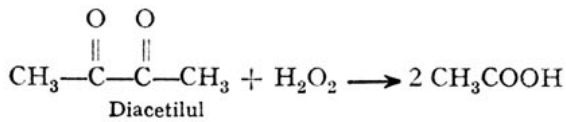


Benzilul, obținut prin oxidarea benzoinei, suferă o reacție analoagă, ca rezultat al unei transpoziții numită transpoziție benzilică.



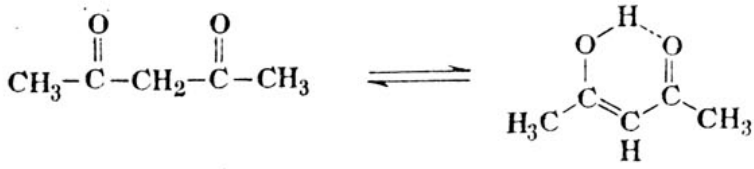
Acid benzilic

Legătura C—C dintre grupele carbonil se poate desface ușor prin oxidare cu apă oxigenată, cu formarea de acizi cu număr mai mic de atomi de carbon:



Diacetilul

2) **Compuși 1,3-dicarbonilici.** Proprietăți deosebite prezintă acetilacetona care se găsește 85% în formă enolică.

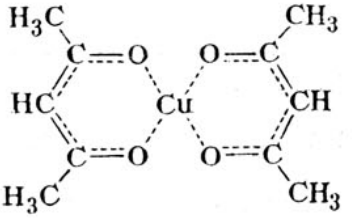


Cele două forme se găsesc în echilibru dinamic tautomer. Punerea în evidență a celor două forme s-a putut face cu ajutorul spectrelor *RMN*, datorită deplasărilor chimice diferite ale protonilor celor două forme. De asemenea în spectrele *IR* se găsesc atît benzile caracteristice vibrațiilor de valență O—H, C=C cît și cea caracteristică pentru C=O.

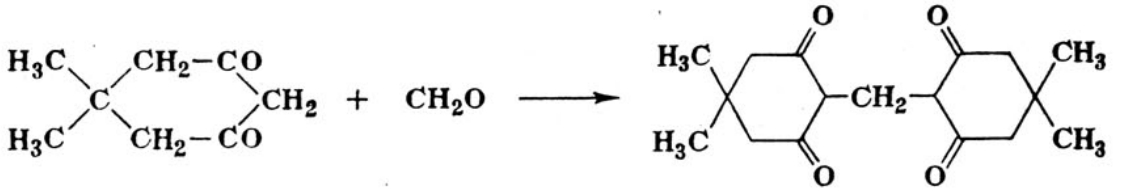
Forma enolică este stabilizată de existența unei punți de hidrogen interne, în solvenți cum sînt hidrocarburile saturate, în care grupa carbonil să nu se poată solvata.

Enolul acetilacetonei este un acid ($K_A \sim 10^{-9}$) mai slab decît acidul acetic ($K_A = 10^{-5}$) dar mai puternic decît etanolul ($K_A = 10^{-16}$).

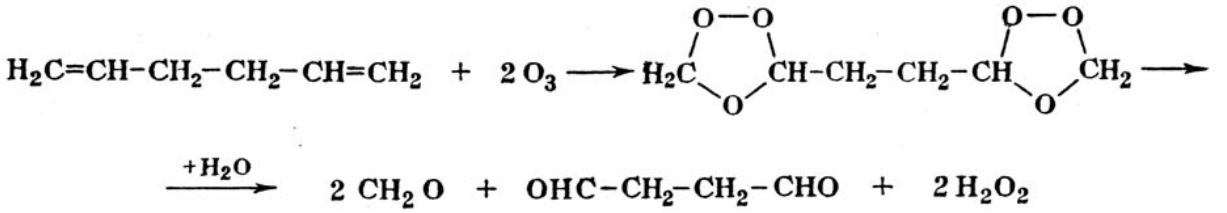
Cationii metalelor polivalente ca beriliul și cuprul formează săruri stabile cu forma enolică a acetilacetonei, ca de exemplu,



Dimetildihidrorezorcina sau **dimedona** este un compus 1,3-dicarbonilic ciclic, care formează un precipitat insolubil cu formaldehida, ce permite dozarea acesteia.

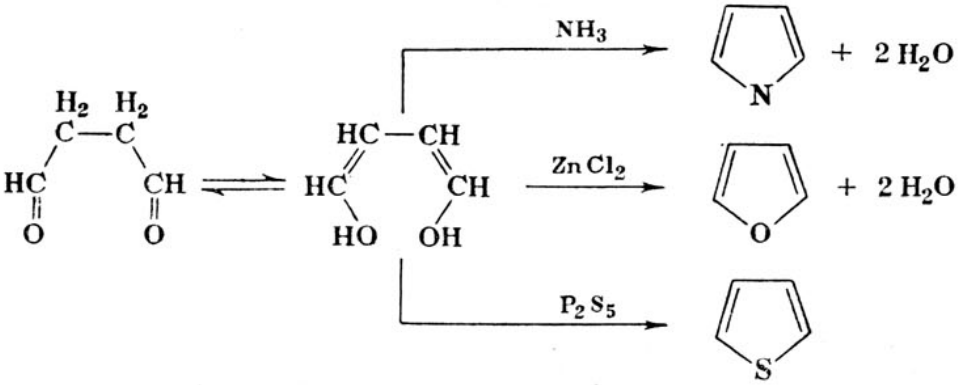


3) **Compuși 1,4-dicarbonilici.** Astfel de compuși se pot obține prin oxidarea dienelor corespunzătoare. De exemplu, prin oxidarea cu ozon a 1,5-hexadienei (dialil) rezultă succindialdehida:



Proprietățile compușilor 1,4-dicarbonilici sînt cele ale compușilor cu grupe carbonil izolate. În afară de acestea au proprietatea chimică caracteristică de a forma heterociclii. De exemplu, din succindialdehidă și amoniac sau amine primare rezultă pirol sau derivați ai pirolului.

Prin tratarea succindialdehidei cu clorura de zinc (deshidratant) și cu pentasulfură de fosfor rezultă furan (pag. 479) și respectiv tiofen (pag. 482).



Interes deosebit prezintă cazurile în care dublele legături C=C și C=O fiind cumulate sau conjugate se influențează reciproc.

Cînd cele două duble legături sînt disjuncte, ele își păstrează în mare măsură individualitatea.

Compuși carbonilici α, β-nesaturați. La condensarea crotonică rezultă compuși carbonilici α, β-nesaturați.

Conjugarea dublei legături $\rangle C{=}O$ cu o legătură dublă $\rangle C{=}C\langle$ reduce caracterul de dublă legătură al grupei C=O (datorită rezonanței) și din această cauză compușii carbonilici α, β-nesaturați absorb în *IR* la lungimi de undă mai mari, frecvențe mai mici, 1 690 cm^{-1} (pag. 228).

Compușii carbonilici α, β-nesaturați pot da reacțiile obișnuite ale grupei carbonil.

Adiția hidracizilor se face cu fixarea atomului de hidrogen în poziția β, contrar regulei lui M a r k o v n i k o v ca rezultat al efectului inductiv și electromer al grupei carbonil (ceea ce face să se producă adiția în 1,4).

$$\underset{\substack{\text{Aldehidă acrilică}\\ \text{(acroleină)}}}{H_2C{=}CH{-}CH{=}O} \longrightarrow H_2C^{\oplus}{-}CH{=}CH{-}O^{\ominus} \xrightarrow{H^{\oplus}}$$

$$H_2C^{\oplus}{-}CH{=}CH{-}OH \xrightarrow{Cl^{\ominus}} H_2CCl{-}CH{=}CH{-}OH \longrightarrow H_2CCl{-}CH_2{-}CHO$$

Propenalul, aldehida acrilică sau **acroleina,** $CH_2{=}CH{-}CHO$, este un lichid solubil în apă cu miros specific, care rezultă la deshidratarea glicerinei prin distilare cu acid sulfuric sau cu sulfat acid se potasiu:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \left[\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH \\ \| \\ CHOH \end{array} \xrightarrow{\text{Izomerizare}} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH{=}O \end{array} \right] \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CHO \end{array}$$

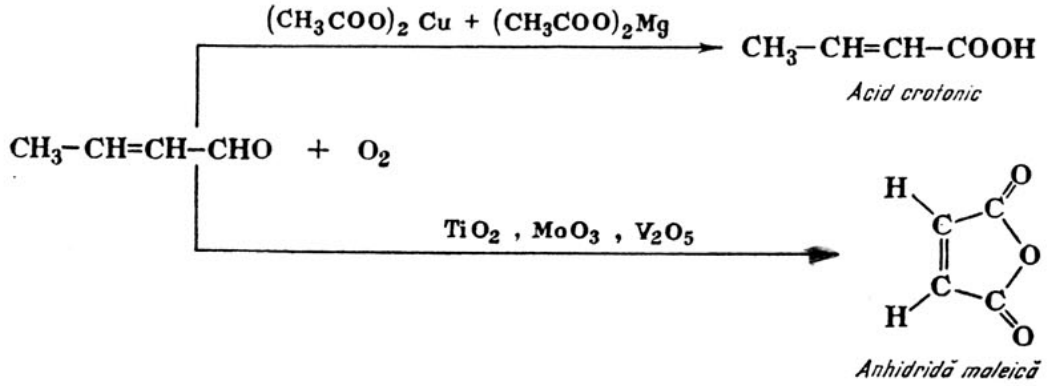
Industrial, acroleina se obține prin condensarea aldehidei formice cu aldehida acetică la 300 °C și presiune atmosferică, pe silicat de sodiu catalizator.

$$CH_2O + CH_3{-}CHO \longrightarrow [HO{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO] \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CHO + H_2O$$

Polimerizează ușor după un mecanism radicalic la legătura C=C vinilică cu formarea unui polimer amorf. Participă la reacții D i e l s - A l d e r ca filodienă (pag. 117).

Aldehida crotonică, $CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO$, este un lichid incolor care rezultă prin condensarea crotonică a acetaldehidei (pag. 233). Prin oxidare

catalitică (cu oxigen molecular) se obțin produse care depind de catalizatorul folosit.



Prin reducere cu $LiAlH_4$ aldehida crotonică trece în alcoolul crotilic (pag. 178), iar prin hidrogenare catalitică în aldehidă butirică și butanol-1.

β-Fenil acroleina, aldehida cinamică (**3-fenil-2-propen-1-al**), lichid (cu *T.f.* 252°C, la care se descompune) este componentul principal al uleiului eteric de scorțișoară. Se obține prin condensarea aldehidei benzoice cu aldehida acetică în prezență de hidroxid de sodiu (pag. 233).

Datorită proprietăților antifungice și antimicrobiene ca și a mirosului aromat este folosită în tehnica farmaceutică.

Aldehida propargilică, propinalul $HC\equiv C-CHO$, lichid (tab. 18) cu miros asemănător cu al acroleinei, se poate obține prin oxidarea selectivă cu dioxid de mangan, a alcoolului propargilic care la rîndul său se obține din acetilenă și aldehidă formică, în prezență de acetilură de cupru catalizator.

$$HC\equiv CH + CH_2O \xrightarrow{Cu_2C_2} HC\equiv C-CH_2OH \xrightarrow{[O]} HC\equiv C-CHO$$

Cetene

Compușii carbonilici nesaturați cu dublele legături cumulate sînt numiți cetene. Se disting *aldocetene*, $RCH=C=O$, incolore, și *cetocetene*, $R_2C=C=O$, colorate.

Cetenele se pot obține din bromurile acizilor α-bromurați prin încălzire cu zinc.

$$R-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Br\end{matrix} \xrightarrow[-ZnBr_2]{Zn} R-CH=C=O$$

Relativ ușor, se obțin cetene prin reacții de piroliză, ca de exemplu:

$$CH_3-CO-CH_3 \xrightarrow{750°C} CH_2=C=O + CH_4$$

La 750°C se rupe legătura cea mai slabă din acetonă, legătura C—C, cu formarea radicalilor metil și acetil din care în urma unui transfer de atomi de hidrogen, disproporționare, rezultă *cetena* (cea mai simplă dintre cetene) și metanul.

$$CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \longrightarrow H_3C-\dot{C}\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow\end{matrix} + \dot{C}H_3 \longrightarrow CH_2=C=O + CH_4$$

Piroliza acizilor este catalizată de esteri fosforici.

$$CH_3COOH \longrightarrow \underset{\text{Cetenă}}{CH_2=C=O} + H_2O$$

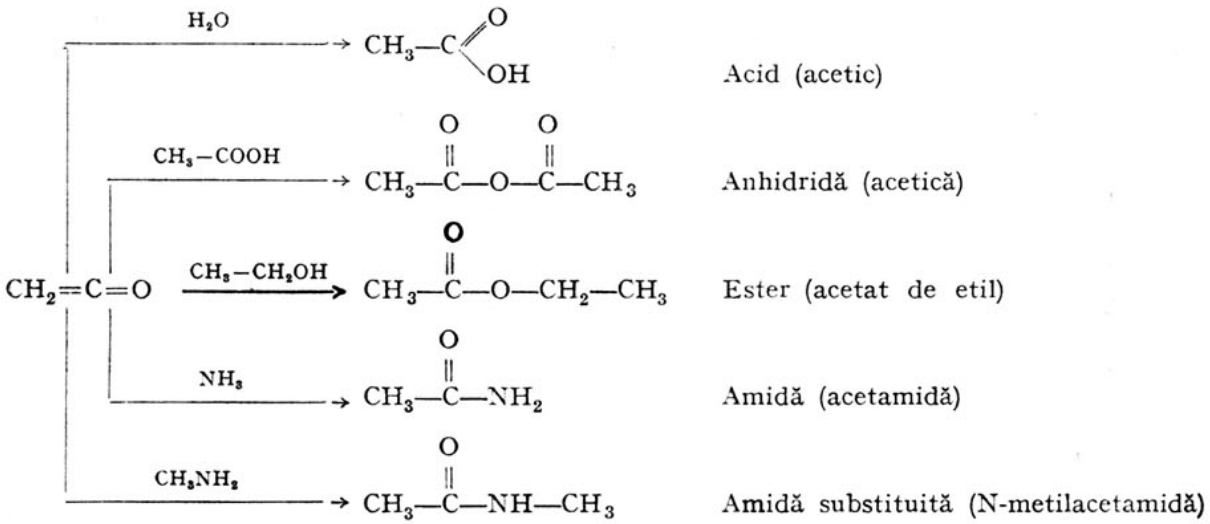
$$CH_3—CH_2—COOH \longrightarrow \underset{\text{Metilcetenă}}{CH_3—CH=C=O} + H_2O$$

Cetena, $CH_2=C=O$ (*T.f.* — 56°C) și metilcetena, $CH_3CH=C=O$ (care se cunoaște numai în soluție eterică) sînt gaze. Celelalte cetene sînt lichide.

Cetenele sînt compuși deosebit de reactivi. Cetocetenele sînt mai stabile decît aldocetenele.

Cetena, primul termen al seriei, are o toxicitate similară cu a fosgenului.

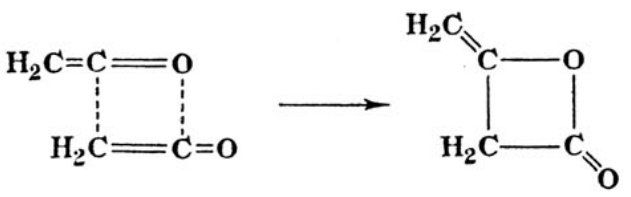
Cetenele dau ușor reacții de adiție la dubla legătură C=C, fiind considerate agenți de acetilare pentru compuși de tipul ROH și $R—NH_2$.



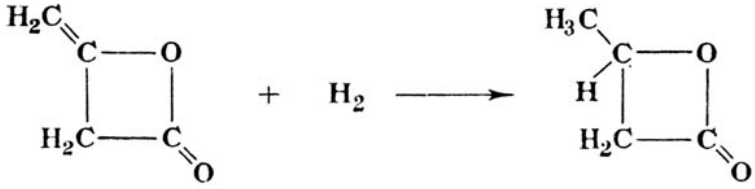
Reacția cu apa are loc cu viteză mare, din care cauză cetenele trebuie ferite de umezeală. De asemenea, cetenele reacționează cu oxigenul (din aer) cu formarea de peroxizi explozivi, care însă la temperatura camerei se pot descompune încet în cetone și dioxid de carbon:

$$R_2C=C=O + O_2 \xrightarrow{-18°C} R_2C(—O—O)—CO \xrightarrow{+20°C} R_2C=O + CO_2$$

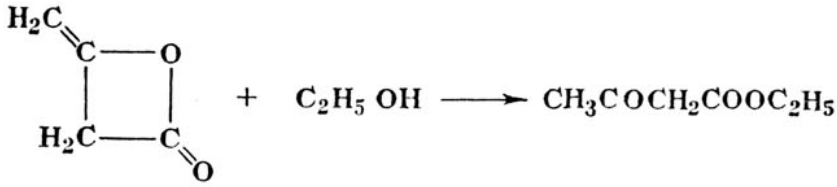
Principala dificultate în comercializarea cetenelor este dimerizarea lor, de exemplu.



Dimerii sînt și ei foarte reactivi. Dicetena se polimerizează în timpul conservării la polimeri superiori. La încălzire se depolimerizează. Prin hidrogenare catalitică trece în β-butirolactonă.



Dicetena adiționează alcooli formînd esteri ai acidului acetilacetic. De exemplu:



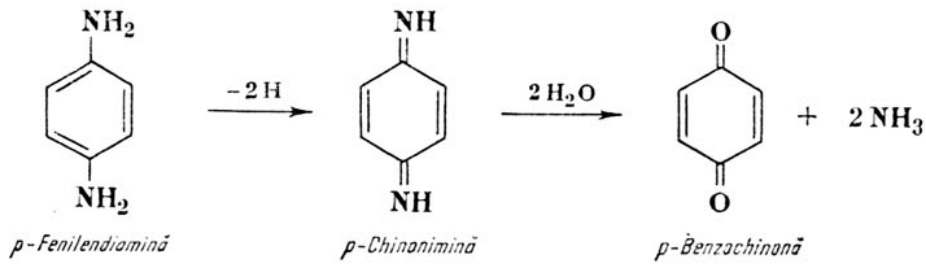
Chinone

Chinonele sînt considerate *dicetone ciclice α, β-nesaturate*. Denumirea lor derivă de la numele hidrocarburilor de la care provin urmată de cuvîntul chinonă. Prezentînd unele proprietăți specifice, cum este tendința de a trece prin reducere în compuși aromatici (fenoli), ele sînt tratate separat.

Datorită conjugării pronunțate chinonele sînt colorate.

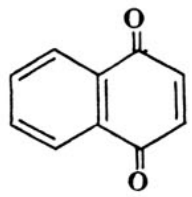
Chinonele se pot obține prin oxidarea fenolilor dihidroxilici corespunzători, (Din hidrochinonă rezultă *p*-chinonă iar din catecol, *o*-chinonă, pag. 207).

De asemenea, prin oxidarea diaminelor aromatice cum este *p*-fenilendiamina, cu dioxid de plumb în mediu de acid sulfuric sau cu clorură ferică, bicromat de potasiu etc. rezultă chinone.

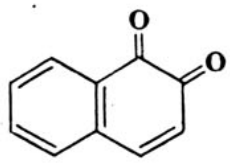


În aceleași condiții *p*-aminofenolul trece în *p*-benzochinonă. Chiar și anilina trece prin oxidare cu bicromat de potasiu sau de sodiu, în mediu acid, în *p*-benzochinonă, după o reacție complicată (pag. 365).

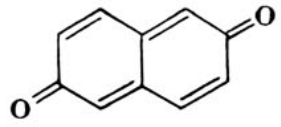
Pe lîngă benzochinone se cunosc și naftochinone, antrachinone și fenantrenchinone, care se obțin prin metode similare cu cele folosite pentru benzochinone.



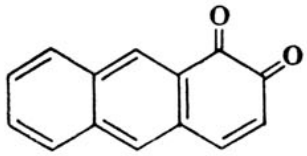
α-Naftochinonă
(1,4-Naftochinonă)



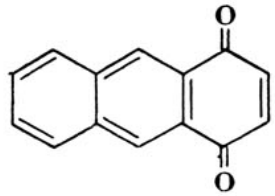
β-Naftochinonă
(1,2-Naftochinonă)



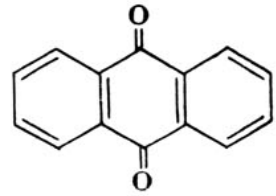
Amfinaftochinonă
(2,6-Naftochinonă)



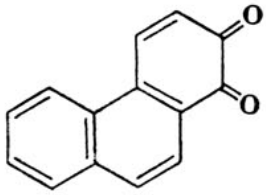
1,2-Antrachinonă



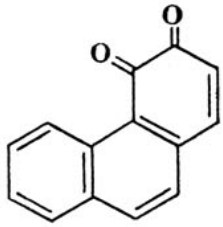
1,4-Antrachinonă



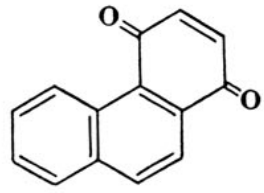
9,10-Antrachinonă



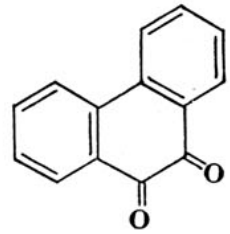
1,2-Fenantrenchinonă



3,4-Fenantrenchinonă



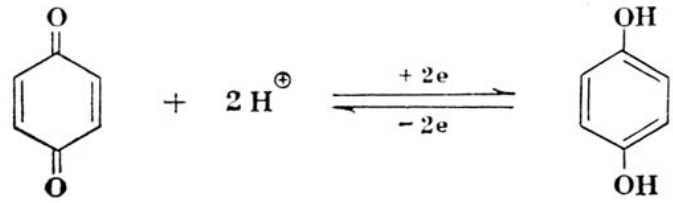
1,4-Fenantrenchinonă



9,10-Fenantrenchinonă

Proprietăți chimice

Una din cele mai importante reacții ale chinonelor este *reducerea la compușii dihidroxiaromatici* corespunzători, de exemplu:



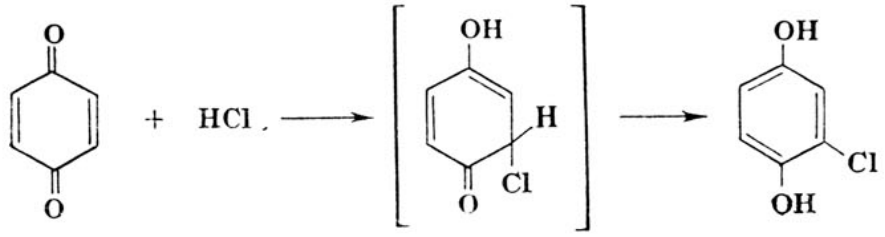
Chinona care se reduce se îmbogățește în electroni în timp ce hidrochinona care se oxidează sărăcește în electroni. Electronii nu se transferă singuri ci împreună cu protonii de care sînt legați.

Stabilirea echilibrului este suficient de rapidă pentru ca componenții: chinonă — hidrochinonă, să fie folosiți la determinarea ionilor de hidrogen.

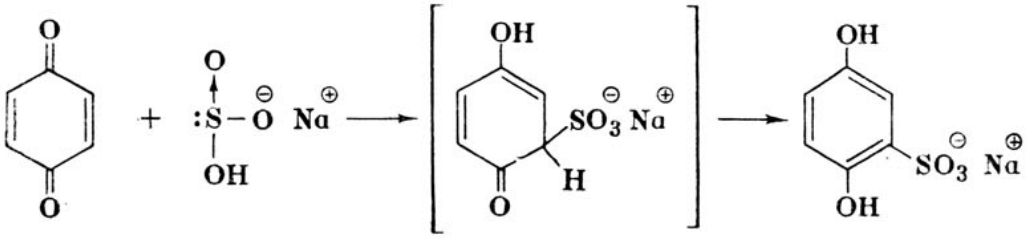
p-Benzochinona și hidrochinona formează în raporturi molare de 1:1, un compus molecular de adiție, cristalin, de culoare verde închis numit *chinhidronă*. Compusul se comportă ca un complex cu transfer de sarcină

în care hidrochinona este donor de electroni iar chinona un acceptor de electroni. Pentru determinarea *p*H-ului unei soluții se folosește electrodul de chinhidronă.

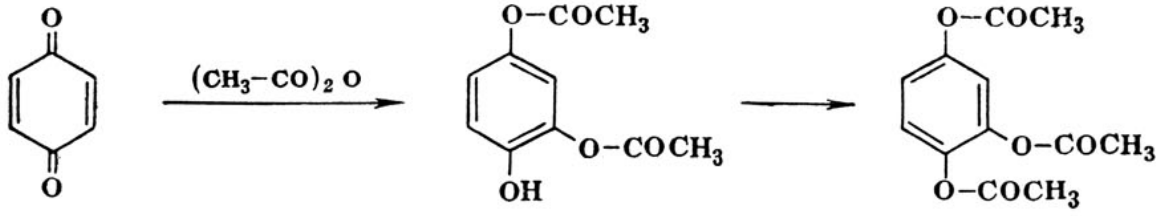
Chinonele fiind cetone α, β-nesaturate *formează produși de adiție în pozițiile 1,4 similar cu butadiena* (pag. 115), sau cu acroleina (pag. 248). De exemplu *p*-benzochinona adiționează acid clorhidric cu formarea unui compus intermediar, instabil, care se izomerizează într-un compus cu nucleu aromatic.



Similar are loc *adiția bisulfiților alcalini*, cu formarea de acizi sulfonici ai fenolilor dihidroxilici respectivi. De exemplu,

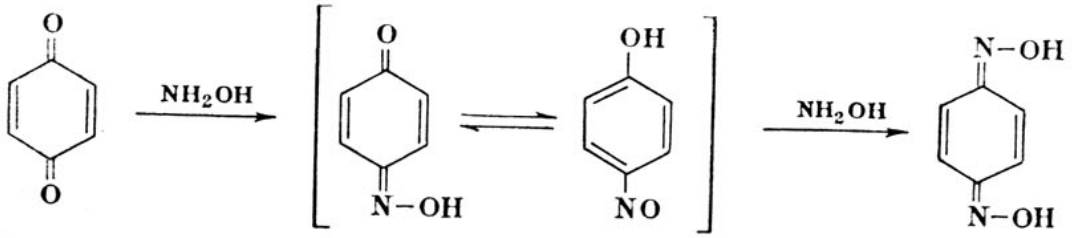


Cu un amestec de anhidridă acetică și acid acetic, are loc adiția 1,4 urmată de *acetilare*. Se obține, de exemplu, triacetilhidroxihidrochinonă (din care prin hidroliză rezultă hidroxihidrochinonă):



De asemenea, chinonele dau *reacții de adiție în pozițiile 1.6*. Reducerea *p*-benzochinonei la hidrochinonă este o astfel de reacție.

Chinonele dau unele reacții ale grupelor carbonil. De exemplu, *p*-chinona formează *cu hidroxilamina mono- și dioxime:*



p-Benzochinonă *Monoximă* *p-Nitrozofenol* *Dioximă*

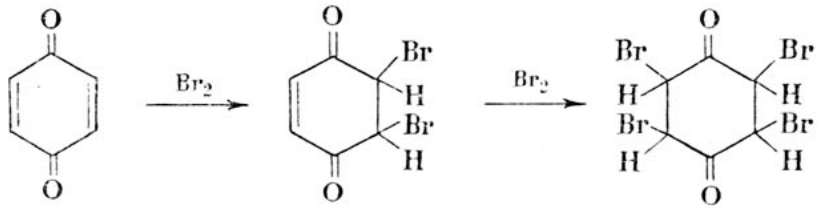
Monoxima *p*-benzochinonei, este forma tautomeră a *p*-nitrozofenolului (pag. 354).

Dintre benzochinone izomerul *orto* este puțin stabil și nu prezintă interes practic.

***p*-Benzochinona**, denumită frecvent *chinonă*, este un compus cristalin (*T.t.* = 116°C), de culoare galbenă, puțin solubil în apă, ce se găsește în veninul unui miriapod. Se obține industrial prin oxidarea anilinei.

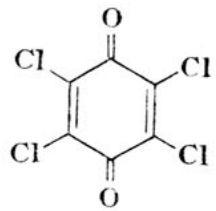
Chinona prezintă proprietăți oxidante putîndu-se reduce cu dioxid de sulf la hidrochinonă (pag. 252).

Prin tratare cu halogeni la temperaturi joase se produc reacții de adiție la dubla legătură C=C.



(Galben) *(Incolor)* *(Incolor)*

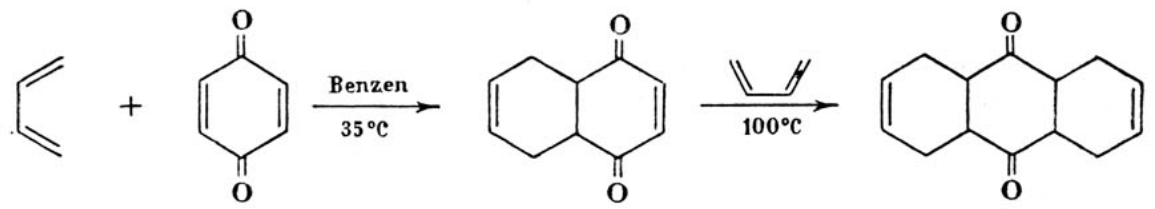
Prin încălzirea compușilor cloruraţi rezultați, are loc eliminarea de hidracid. De exemplu, diclorura trece în clorchinonă, iar tetraclorura într-un amestec de 2,5- și 2,6-diclorchinonă.



2,3,5,6-Tetracloroparachinonă (Cloranil)

La clorurarea în condiții energice a chinonei se obține tetraclorchinona sau *cloranilul*. Acest compus se prezintă sub formă de foițe sau prizme aurii (*P.t.* 290°C). Fiind folosit ca oxidant, se obține industrial prin clorurarea energică a fenolului, anilinei, *p*-fenilendiaminei etc. cu clorat de potasiu și acid clorhidric.

Chinona se comportă ca o filodienă față de diene conjugate, ca butadiena, dînd reacții D i e l s - A l d e r .

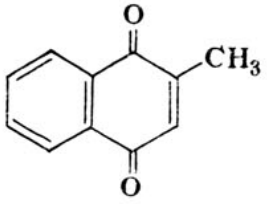


1,3-Butadienă *5,8,9,10-Tetrahidro-1,4-naftochinonă* *1,4,5,8,11,12,13,14-Octahidro-9,10-antrachinonă*

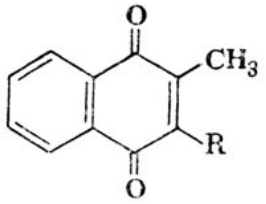
Chinona este folosită în sinteza organică (la obținerea hidrochinonei a unor coloranți și medicamente).

Dintre naftochinone cea mai importantă este *1,4-naftochinona*, care se obține prin oxidarea α-naftolului sau α-naftilaminei. Unii din derivații săi alchilați constituie *vitaminele K*. 2-Metilnaftochinona ce rezultă prin oxidarea 2-metilnaftalinei este vitamina K_3 (de sinteză).

Alte vitamine *K* de origine naturală au în molecula lor, în poziția 3, catene hidrocarbonate cu C_{20}, C_{30}, C_{35}, C_{40} sau C_{45}

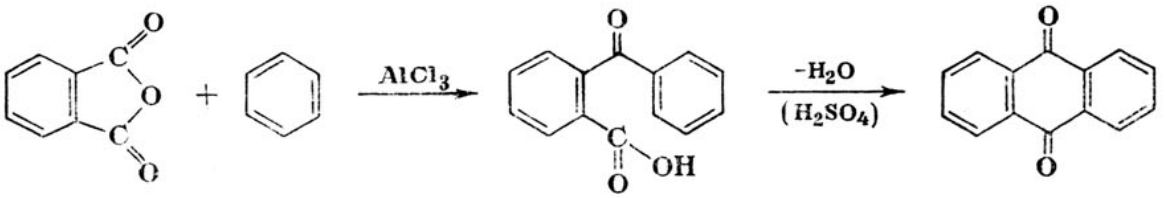


Vitamina K_3 de sinteză



Vitamine K naturale

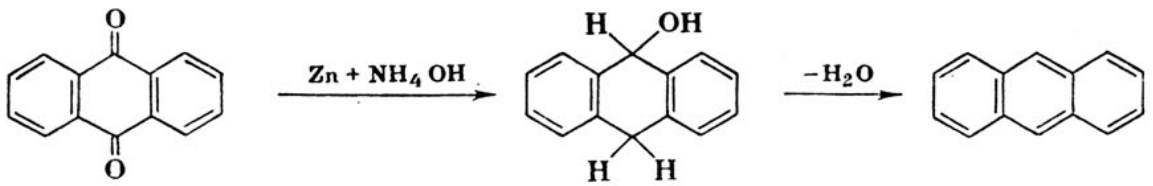
Mezo-antrachinona (*9, 10*-**antrachinona**) denumită frecvent antrachinonă este cea mai importantă dintre antrachinone. Se obține prin oxidarea antracenului (pag. 148) sau prin condensarea anhidridei ftalice cu benzenul (Reacție Friedel-Crafts) cînd rezultă acid-*o*-benzoilbenzoic și ciclizarea acestuia prin deshidratare.



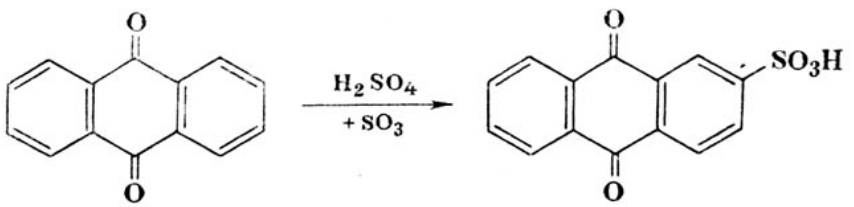
Antrachinona cristalizează sub formă de ace (*T.t.* 286°C). Cu hidroxilamina formează mono și dioxima.

Prin reducere cu Zn și HCl trece în antronă, formă tautomeră a antranolului (pag. 148).

Prin reducere cu $Zn + NH_4OH$ trece în 9, 10-dihidroantranol, care se deshidratează trecînd în antracen.



Inele aromatice din antrachinonă sînt puternic dezactivate în prezența grupelor >C=O. Reacțiile de substituție electrofilă decurg mai greu. Pentru a sulfona antrachinona este necesar H_2SO_4 oleum și încălzire.



Acidul β-antrachinonsulfonic este folosit la obținerea alizarinei (pag. 568).

În unele plante se găsesc derivați ai antrachinonei ca oximetilantrachinonele și glicozide oximetilantrachinonice (ca cele din aloe), care extrase sînt folosite ca laxative și purgative.

10

COMPUȘI CARBOXILICI

Compușii care conțin grupa carboxil $-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$ în moleculă sînt numiți *acizi carboxilici*. pentru că dau reacție acidă prin ionizarea, în apă, a hidrogenului grupei:

$$R-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O \rightleftharpoons R-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown O^{\ominus}\end{matrix} + H_3O^{\oplus}$$

Ionizarea nu este completă iar sărurile acizilor carboxilici hidrolizează în soluție apoasă.

$$CH_3-COOH + Na^{\oplus}OH^{\ominus} \rightleftharpoons CH_3-CO_2{}^{\ominus}Na^{\oplus} + H_2O$$

10.1. NOMENCLATURĂ

Conform sistemului de nomenclatură recomandat de IUPAC numele acizilor se obține prin adăugarea sufixului *-oic* la numele celei mai lungi catene a moleculei, în care se include și atomul de carbon al grupei carboxil. De exemplu:

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH;$$

Acid 3-etilpentanoic

$$CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{CH}}-COOH$$

Acid 2-hidroxi,-4-metil,-3-hexenoic

Primii termeni au denumiri uzuale nesistematice care corespund proprietăților lor sau originii lor vegetale: acid formic, acetic, propionic, butiric, valerianic (tab. 20).

Uneori acizii organici se denumesc și ca produși de substituție ai grupei carboxil într-o anumită hidrocarbură, ca de exemplu:

$$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-COOH$$

— acid terț-butilcarboxilic;

— acid 2,2-dimetilpropionic;

— acid trimetilacetic.

Clasificare. În funcție de felul radicalilor de care se leagă grupa funcțională carboxil, acizii organici se pot împărți în patru grupe:

— acizi monocarboxilici saturați (în care radicalul este alchil sau cicloalchil);

— acizi di- și policarboxilici saturați;

— acizi nesaturați (în molecula cărora se găsesc legături duble și triple între atomii de carbon);

— acizi aromatici, în care radicalul este aril.

10.2. ACIZI MONOCARBOXILICI SATURAȚI

10.2.1. Metode de obținere

1) Prin oxidarea n-alcanilor. Industrial se folosește un amestec de *n*-alcani cu C_{22}—C_{36} ce constituie parafina. Reacția de oxidare, care are loc prin barbotarea aerului în parafină la 100°C este catalizată de stearat de zinc sau de mangan, naftenat de cobalt, permanganat de potasiu etc.

$$CH_3—(CH_2)_m—CH_2—CH_2—(CH_2)_n—CH_3 + 5/2O_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3—(CH_2)_m—COOH + CH_3—(CH_2)_n—COOH + H_2O$$

Catena se rupe către mijloc, obținîndu-se acizi cu un număr mai mic de atomi de carbon (C_1—C_{25}) decît hidrocarbura din care au rezultat. Prin distilarea la vid se obțin fracții înguste de acizi.

2) Prin oxidarea alcoolilor primari sau a *aldehidelor* se obțin acizi cu un număr de atomi de carbon egal cu cel al compusului inițial (pag. 183).

Oxidarea cetonelor (pag. 240) se produce numai cu oxidanți puternici (ca permanganat de potasiu, acid azotic) cu ruperea catenei și formarea de acizi cu un număr mai mic de atomi de carbon decît compusul inițial.

$$R—CH_2—CO—CH_3 \longrightarrow \begin{cases} \longrightarrow R—CH_2—COOH + CO_2 + H_2O \\ \longrightarrow R—COOH + CH_3—COOH \end{cases}$$

3) Prin hidroliza numită saponificare, a derivaților funcționali ai acizilor carboxilici (esteri R—COOR', nitrili, R—C≡N, amide $R—CONH_2$), dintre care mulți sînt produși naturali (cu deosebire esteri).

Hidroliza esterilor este catalizată de acizi sau baze (pag. 290);

$$R—C(=O)—OR' \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} R—C(=O)—OH + R'OH$$

și *hidroliza nitrililor* este catalizată de acizi sau baze

$$R—C\equiv N \xrightarrow{H_2O} R—C(=O)—NH_2 \xrightarrow{H_2O} R—C(=O)—OH + NH_3$$

Nitril — Amidă

Cum nitrilii rezultă la rîndul lor (pag. 308) din derivați halogenați și cianură de potasiu, se obțin prin această metodă acizi cu catene cu un atom de carbon mai mult decît derivatul halogenat inițial.

4) Prin reacția compușilor organometalici cu dioxid de carbon, rezultă săruri din care se pun în libertate acizi organici prin tratare cu apă sau acizi minerali. Mai ușor de obținut sînt compușii organomagnezieni.

$$C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow{Mg} C_6H_5CH_2MgCl \xrightarrow{CO_2} C_6H_5{-}CH_2{-}COOMgCl \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Acid fenilacetic}}{C_6H_5{-}CH_2{-}COOH} + ClMgOH$$

Reacția este similară cu compușii organosodici.

5) Prin adiția oxidului de carbon la alchene sau alcooli (*sinteze* R e p p e). Alchenele adiționează oxid de carbon în prezența tetracarbonilului de nichel, $Ni(CO)_4$, catalizator (la 250—300°C și 100—200 at) formînd un produs ciclic intermediar care prin descompunere cu apa trece în acizi; dacă descompunerea se realizează cu alcooli sau amine rezultă esteri sau amide.

$$R{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[Ni(CO)_4]{CO} R{-}\underset{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}{CH}{-}CH_2 \xrightarrow{H_2O} R{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$$

Alcoolii reacționează cu oxidul de carbon în prezență de catalizatori acizi ($H_3PO_4 \cdot BF_3$, la 200—500°C și 300—700 at).

$$CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOH$$

Acizi carboxilici terțiari se pot obține prin tratarea alchenelor sau alcoolilor terțiari care formează carbocationi, stabili, cu acid sulfuric concentrat și acid formic:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{H^{\oplus}} (CH_3)_2C^{\oplus}{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{CO}$$

$$(CH_3)_2\overset{\overset{\oplus}{CO}}{\overset{|}{C}}{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-H^{\oplus}]{H_2O} (CH_3)_2\overset{\overset{COOH}{|}}{C}{-}CH_2{-}CH_3$$

6) Prin tratarea compușilor care au grupe reactive CH_2 cu derivați halogenați. Atomii de hidrogen (reactivi) ai grupei metilen, de exemplu ai unui ester malonic pot fi înlocuiți cu sodiu prin tratare cu sodiu metalic sau etoxid de sodiu, iar compusul sodat pus să reacționeze cu derivatul halogenat.

$$\begin{matrix}ROOC\\ROOC\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \xrightarrow{C_2H_5ONa} \begin{matrix}ROOC\\ROOC\end{matrix}\!\!>\overset{\ominus}{C}<\!\!\begin{matrix}Na^{\oplus}\\H\end{matrix} \xrightarrow[-NaX]{+RX} \begin{matrix}ROOC\\ROOC\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}R\\H\end{matrix} \underset{-2ROH}{\overset{+2H_2O}{\rightleftharpoons}}$$

$$\rightleftharpoons \begin{matrix}HOOC\\HOOC\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}R\\H\end{matrix} \xrightarrow{-CO_2} R{-}CH_2{-}COOH$$

10.2.2. Proprietăți fizice

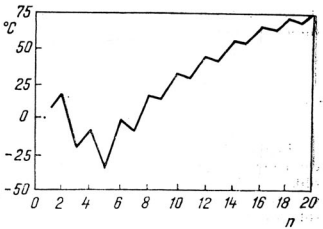


Fig. 56. Variația temperaturilor de topire ale acizilor monocarboxilici liniari, $CH_3-(CH_2)_{n-2}-COOH$, cu numărul de atomi din moleculă.

Termenii inferiori cu (C_1—C_{11}) ai seriei omologe ai acizilor monocarboxilici saturați, alifatici, numiți acizi grași, sînt lichizi, la temperatura obișnuită iar cei superiori (începînd cu C_{12}) sînt solizi. Temperaturile lor de topire cresc cu creșterea maselor moleculare însă se observă o alternanță (fig. 56). Temperaturile de topire ale termenilor cu număr par de atomi de carbon au valori mai ridicate decît omologii vecini inferiori și superiori, cu număr impar.

În aceeași serie omoloagă temperaturile de fierbere au o creștere regulată. Valorile lor sînt superioare celor ale alcoolilor cu același număr de atomi de carbon, iar ale acestora superioare, aldehidelor cu același număr de atomi de carbon.

Primii termeni, C_1-C_4 (cu miros înțepător), sînt miscibili cu apa în orice proporție; termenii mijlocii, (cu miros neplăcut) au o solubilitate limitată în apă.

Proprietățile fizice ale acizilor, diferite mult de ale hidrocarburilor cu mase moleculare apropiate, de ale aldehidelor și chiar de ale alcoolilor (fig. 57) sînt explicate de existența asocierii moleculelor lor prin punți de hidrogen. Într-adevăr determinarea crioscopică a maselor moleculare și studiul cu raze

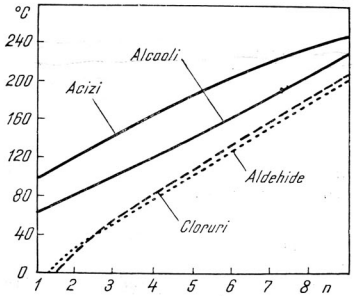
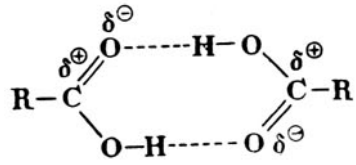


Fig. 57. Temperaturile de fierbere ale acizilor, $CH_3-(CH_2)_{n-2}-COOH$, alcoolilor, $CH_3-(CH_2)_{n-2}-CH_2OH$, clorurilor $CH_3-(CH_2)_{n-2}-CH_2Cl$ și aldehidelor $CH_3(CH_2)_{n-2}-CHO$.

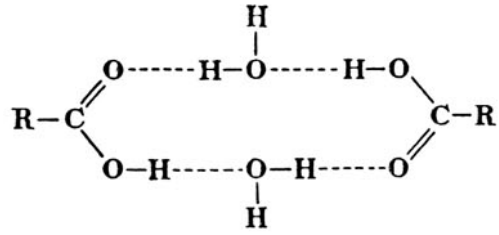
X al compușilor solizi au arătat că acizii carboxilici se găsesc ca dimeri ciclici.



Legăturile de hidrogen ale acizilor sînt mai puternice decît ale alcoolilor din cauză că legăturile —O—H ale acizilor sînt mai polarizate decît ale alcoolilor.

Structura de dimer se păstrează chiar și în stare de vapori sau în soluții diluate (în hidrocarburi).

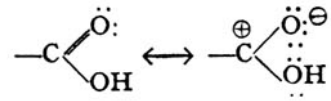
Solubilitatea mare în apă a acizilor inferiori este explicată de solvatarea cu apă a grupei carbonil prin punți de hidrogen.



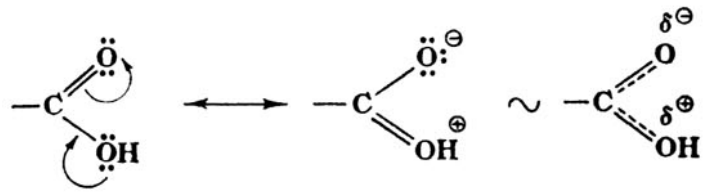
Cu creșterea restului hidrocarbonat R, scade solubilitatea în apă.

10.2.3. Caracterizări spectrale

În ultraviolet, acizii carboxilici avînd cromoforul C=O, au aceleași tipuri de benzi cu compușii carbonilici. Maximele de absorbție sînt însă deplasate la valori mai mici ale lungimilor de undă. Banda datorată tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ este deplasată hipsocrom la valori în afara celor ce pot fi măsurate de aparate. Aceasta se explică prin existența hibridului de rezonanță



ce produce un atom de carbon parțial pozitiv, care atrage la rîndul său electronii de la celălalt atom de oxigen.



În acest fel legătura C—O, capătă un caracter de legătură simplă, care absoarbe la lungimi de undă mai mici decît legătura dublă.

De asemenea, acizii carboxilici pot fi consideraţi ca derivaţi funcţionali ai aldehidelor substituiţi cu o grupă auxocromă, —OH, la care nivelul energetic al orbitalului π^* fiind crescut, iar nivelul orbitalului de nelegătură rămînînd constant, energia tranziţiei $\mu \rightarrow \pi^*$ este mărită şi în consecinţă benzile corespunzătoare acestei tranziţii vor fi deplasate spre lungimi de undă mai mici. De exemplu, acidul acetic are $\lambda_{max} = 197$ nm (în hexan) în comparaţie cu aldehida acetică care are $\lambda_{max} = 293$ nm (în hexan).

În infraroşu acizii carboxilici prezintă benzi de absorbţie caracteristice grupelor C=O şi OH.

Frecvenţa legăturii C=O din grupele —COOH, neasociate apare la 1790—1760 cm^{-1}. În soluţii concentrate şi în stare solidă cînd grupele COOH sînt asociate, frecvenţa corespunzătoare grupei C=O apare la 1710 cm^{-1}.

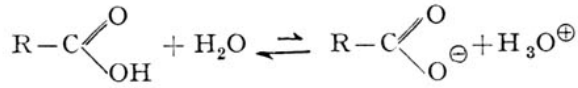
Frecvenţa legăturii OH apare la 3570—3500 cm^{-1} în cazul grupelor COOH neasociate şi la 3000—2500 cm^{-1} în cazul celor asociate. Aceasta din urmă se suprapune peste frecvenţele legăturilor C—H şi face dificilă folosirea ei pentru stabilirea structurii moleculelor acidului.

În spectrele *RMN*, protonul carboxilic, din moleculele asociate determină absorbţii la cîmpuri magnetice mai mici la care corespund valori ale lui δ mai mari ($\delta > 10$ ppm). Cînd semnalul protonului din moleculele asociate apare suprapus cu semnalul altor protoni, el poate fi deplasat spre cîmpuri mai intense prin diluarea probei sau ridicarea temperaturii datorită slăbirii legăturilor de hidrogen.

10.2.4. Proprietăţi chimice

10.2.4.1. Reacţii interesînd legătura O—H

În comparaţie cu acizii minerali (clorhidric, azotic, sulfuric etc.) *acizii organici sînt slabi*, echilibrul protolitic fiind deplasat spre stînga (pag. 256).

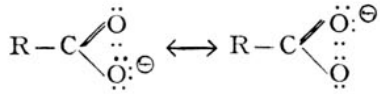


Constanta de aciditate, K_A, este pentru acizii alcanoici, $CH_3(CH_2)_nCOOH$, de aproximativ 10^{-5}.

$$K_A = \frac{[CH_3-(CH_2)_n-COO^{\ominus}]\,[H_3O^{\oplus}]}{CH_3-(CH_2)_n-COOH^*} \cong 10^{-5}.$$

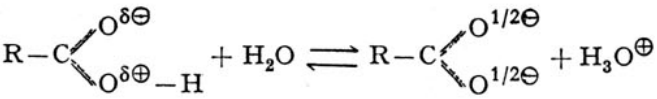
Acizii carboxilici au o constantă de aciditate K_A mai mare decît alcoolii (pag. 181), datorită naturii polare a grupei carbonil, care contribuie la creşterea caracterului polar al legăturii O—H şi la ruperea ei.

În urma ionizării, prin rezonanţa anionului rezultat (baza conjugată), se distribuie sarcina negativă pe două centre, ceea ce determină stabilizarea anionului şi o atracţie mai puţin localizată pentru protoni.



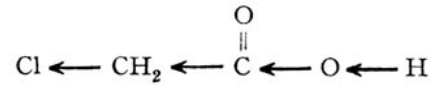
* Concentraţia apei fiind o constantă a fost inclusă în constanta de echilibru.

Aceasta poate fi reprezentată și astfel:



Dealtfel, s-a pus în evidență, cu ajutorul razelor X că, în formiatul de sodiu, distanțele între cei doi atomi de oxigen și atomul de carbon sînt egale (cu 1,27 Å fiecare).

Tăria acizilor este influențată de efecte inductive. Acidul tricloracetic ($K_A = 3{,}0 \times 10^{-1}$) este un acid mai tare *decît acidul* monocloracetic ($K_A = 1{,}4 \times 10^{-3}$) care la rîndul său este mai tare decît acidul acetic ($K_A = 1{,}75 \times 10^{-5}$). Clorul fiind mai electronegativ decît carbonul, legătura Cl—C este polară iar carbonul parțial pozitiv atrage electronii de la carbonul carboxilic și acesta electronii de la oxigen:



Atracția perechii de electroni, care formează covalența dintre oxigen și hidrogen, mai mult de către oxigen, permite desprinderea protonului. Valorile K_A ale acizilor cloracetici arată natura aditivă a influenței efectelor inductive. Efectele inductive scad mult cu creșterea distanței dintre atomul de halogen și grupa O—H. Multe grupe de atomi cum sînt nitro (—NO_2), metoxi (CH_3—O—) carbonil (>C=O, din aldehide, cetone, acizi esteri și amide), nitril (—C≡N) și trialchilamonium $(R_3N)^{\oplus}$ au de asemenea efecte inductive, $-I$. Grupele alchil au un efect $+I$.

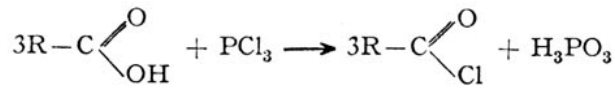
Acizii carboxilici pot fi neutralizați, pentru a forma săruri cu hidroxizi, oxizi și carbonați metalici sau cu amine. Sărurile acizilor inferiori sînt solubile în apă și insolubile în eter etilic. Sărurile de sodiu ale acizilor grași superiori au o solubilitate limitată în apă și se folosesc ca agenți tensioactivi.

Sărurile de Al, Cu, Pb, Co, Mn ale acizilor grași superiori nu sînt solubile în apă, dar sînt solubile în uleiuri minerale (hidrocarburi).

Unele săruri ale acizilor carboxilici servesc la obținerea de hidrocarburi (pag. 74), aldehide și cetone (pag. 226).

10.2.4.2. Reacții la atomul de carbon carboxilic

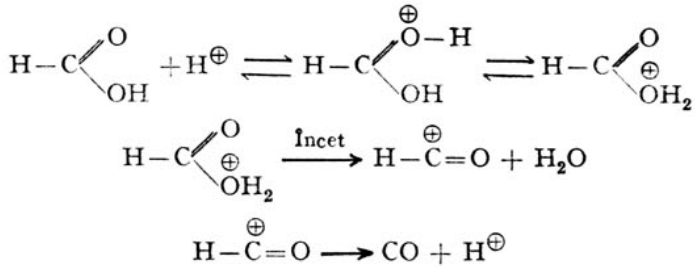
1) Formarea clorurilor acizilor. Prin acțiunea triclorurii de fosfor, a pentaclorurii de fosfor sau a clorurii de tionil (pag. 282), grupa hidroxil a acizilor organici poate fi substituită cu un atom de clor rezultînd cloruri ale acizilor (cloruri de acil):



Clorura de formil HCOCl nu este stabilă, ea descompunîndu-se la temperatura camerei în oxid de carbon și acid clorhidric.

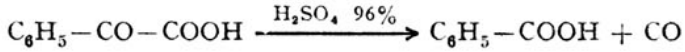
2) Reducerea acizilor carboxilici, este dificil de realizat cu sodiu și alcool, dar se poate realiza cu hidrură de litiu și aluminiu. Hidrogenarea catalitică a acizilor grași la alcooli este posibilă la 300°C și 325 at (pag. 178).

3) Decarbonilarea acizilor carboxilici. La încălzire cu acid sulfuric, acidul formic se descompune cu formarea de oxid de carbon după următorul mecanism de reacție:

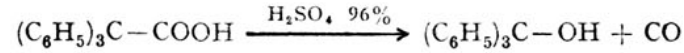


Această reacție poate fi folosită pentru obținerea oxidului de carbon în laborator.

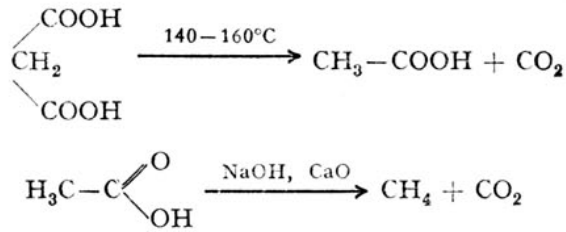
După același mecanism se decarbonilează și acidul benzoilformic,



ca și acidul trifenilacetic:



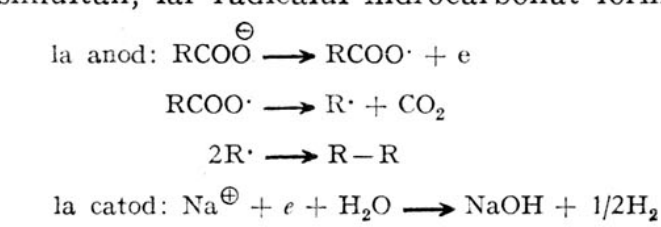
4) Decarboxilarea acizilor carboxilici. În funcție de natura lor, acizii carboxilici se pot descompune prin simplă încălzire sau prin încălzirea sărurilor lor de sodiu în prezență de oxid de calcu, cu punerea în libertate a dioxidului de carbon. De exemplu:



Sărurile de calciu încălzite singure trec în cetone (pag. 226).

Descompunerea are loc ușor dacă în poziția α se găsește o grupă cu efect *-I* ca: $-NO_2$, $-COOH$, $-C\equiv N$, $>CO$, $-CCl_3$, $-CH=CH_2$.

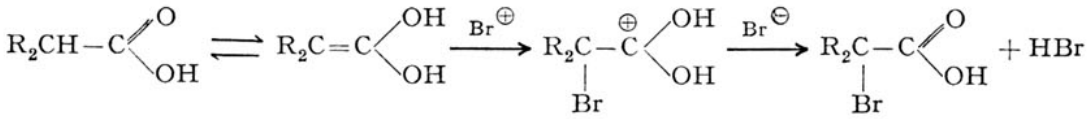
Decarboxilarea se produce și cînd în reacții apar radicali carboxilat RCOO, care se pot descompune în radicalul hidrocarbonat R· și CO_2. De exemplu, prin electroliza sărurilor de sodiu sau de potasiu în soluție apoasă, cunoscută ca *electroliză* K o l b e se formează un radical carboxilat prin transferul unui electron de la ionul carboxilat la anod. Radicalul carboxilat se decarboxilează simultan, iar radicalul hidrocarbonat format se dimerizează.



10.2.4.3. Reacții la atomul de carbon din poziția α al acizilor carboxilici

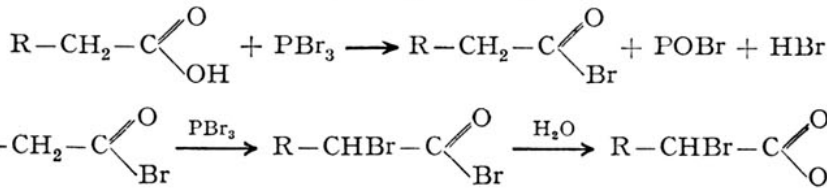
Halogenii substituie numai atomul de hidrogen din poziția α față de grupa carboxil. De exemplu, reacția este declanșată catalitic cu ajutorul urmelor de iod sau de fosfor roșu sau fotochimic cu radiații ultraviolete.

Halogenarea decurge cu formarea intermediară a unor cantități mici de enol în echilibru cu acidul:



Prin bromurare în prezență de fosfor roșu (după metoda H e l l-V o l h a r d-Z e l i n s k i) se formează într-un prim stadiu bromura acidului, care se bromurează în α iar bromura acidului α-bromurat se hidrolizează sub acțiunea apei în α-bromacid:

$$2P + 3Br_2 = 2PBr_3$$



Această metodă este mai eficientă deoarece bromurile acizilor se pot enoliza mai ușor decît acizii liberi.

10.2.5. Reprezentanți

Acidul formic sau *metanoic*, HCOOH. Este întîlnit în natură în cantități mici. În cantități mai mari se găsește în furnicile roșii în care a fost descoperit încă din secolul al XVII-lea și în urzici.

Este un lichid incolor (tab. 20), cu miros înțepător și iritant pentru piele. Are o constantă de aciditate ($K_A = 2{,}4 \cdot 10^{-4}$) mai mare decît omologii săi.

Pentru obținerea acidului formic se tratează acidul sulfuric cu formiat de sodiu în doze mici, astfel ca temperatura să nu depășească 40°C. Acidul formic este purificat prin distilare.

$$2H-COO^{\ominus}Na^{\oplus} + 2H^{\oplus}\ SO_4^{2\ominus} \longrightarrow HCOO^{\ominus}\ H^{\oplus} + 2Na^{\oplus} + SO_4^{2\ominus}$$

La rîndul său formiatul de sodiu se poate obține pe două căi:

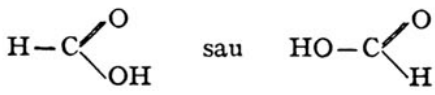
— prin barbotarea oxidului de carbon în hidroxid de sodiu topit:

$$NaOH + CO \longrightarrow HCOONa$$

— folosind în loc de hidroxid de sodiu lapte de var și sulfat de sodiu, între care se stabilește un echilibru:

$$Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 \rightleftharpoons CaSO_4 + 2NaOH$$

În acidul formic grupa carboxil nefiind legată de un radical hidrocarbonat ci de hidrogen, ea poate funcționa ca o aldehidă cu proprietăți reducătoare.



Constante fizice ale acizilor monocarboxilici saturați

Denumirea acidului		*T.t.*, °C	*T.f.*, °C	d_4^{20}
Formic	$HCOOH$	+ 8,25	100,5	1,2322
Acetic	CH_3COOH	− 16,6	118,5	1,0490
Propionic	CH_3CH_2COOH	−20,7	141,1	0,9916
Butiric	$CH_3CH_2CH_2COOH$	−3,1	163	0,9590
Izobutiric	$(CH_3)_2CHCOOH$	−47	154,4	0,9490
Valerianic	$CH_3(CH_2)_3COOH$	−34,5	186	0,9387
Izovalerianic	$(CH_3)_2CHCH_2COOH$	−37,6	176,5	$0,937^{15}$
Capronic	$CH_3(CH_2)_4COOH$	− 1,5	205,3	0,922
Caprilic	$CH_3(CH_2)_6COOH$	+ 16,2	237,5	0,910
Caprinic	$CH_3(CH_2)_8COOH$	+31,5	268,4	$0,8858^{40}$
Lauric	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	+44,3	225/100 mm	$0,874^{42}$
Miristic	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	+53,7	250,5/100mm	$0,8533^{70}$
Palmitic	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	+62,6	271,5/100 mm	$0,849^{70}$
Stearic	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	+69,4	287/100 mm	$0,848^{70}$
Arahic	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	+75,3	306/60 mm	—

Astfel, acidul formic reduce o soluție amoniacală de azotat de argint sau o soluție alcalină de permanganat de potasiu.

Este descompus de către metalele din grupa platinei:

$$H-C\begin{matrix}=O\\ -OH\end{matrix} \xrightarrow{Pt} CO_2 + H_2$$

Acidul sulfuric și alți deshidratanți îl descompun la temperatura camerei sau la o ușoară încălzire (pag. 263).

Acidul formic este un bactericid asemănător cu aldehida formică. Se utilizează în tăbăcărie la decalcifierea pieilor și în industria textilă ca mordant auxiliar.

Acidul acetic sau *etanoic*, rezultă ca soluții apoase diluate (3—15%) prin fermentarea oxidativă a soluțiilor diluate de etanol cu ajutorul bacteriilor *micoderma aceti* care se găsesc în aer. Pe lîngă alcool este necesar să fie prezenți în mediul de fermentație și compuși cu azot și fosfor care constituie hrană pentru bacterii. Oxidarea este catalizată de o enzimă numită *alcooloxidază*, care este un biocatalizator prezent în cultura de bacterii.

Industrial acidul acetic se mai poate obține prin oxidarea acetaldehidei folosind acetatul de mangan catalizator. Acetaldehida la rîndul său rezultă prin adiția apei la acetilenă. Pur rezultă din metanol și oxid de carbon (pag. 258)

Acidul acetic anhidru este numit *glacial* întrucît se solidifică la o temperatură care poate fi temperatura ambiantă. (tab. 20). Anhidru, are acțiune caustică. Este folosit în sinteza organică, ca solvent, în farmacie, în industria alimentară.

Unele dintre sărurile sale, numite acetați, au utilizări importante ca: acetatul de aluminiu mordant în vopsitorie, acetatul bazic de plumb $(CH_3—COO)_2Pb \cdot Pb(OH)_2$ în terapeutică, tetraacetatul de plumb ca oxidant ,(pag. 189).

Acidul propionic, este un lichid incolor (tab. 20) solubil în apă, netoxic. Are ca și sarea sa de sodiu acțiune fungicidă. Sarea de calciu se folosește ca hemostatic.

Acidul n-butiric, care se găsește în untul de masă se obține prin fermentația oxidativă a glucozei (pag. 475) sau prin oxidarea catalitică a aldehidei butirice. Este folosit ca și acidul propionic la obținerea de esteri cu deosebire ai celulozei.

Acidul izovalerianic $(CH_3—)_2CH—CH_2—COOH$ și acidul metil etil acetic $CH_3—CH(C_2H_5)—COOH$ sînt izomeri care se găsesc în planta *Valeriana officinalis*; avînd acțiune sedativă se folosesc în terapeutică, liberi sau sub formă de săruri.

Acizii monocarboxilici cu 4—22 atomi de carbon cu catenă normală, *numiți acizi grași* se găsesc în natură ca grăsimi (pag. 293) sau alți esteri (în uleiurile eterice).

Frecvent întîlniți sînt acizii: butiric, (C_4), capronic (C_6), caprilic (C_8), caprinic (C_{10}), lauric (C_{12}), palmitic (C_{16}) și stearic (C_{18}).

Se constată că acizii întîlniți în natură au un număr par de atomi de carbon. Structura lor a fost stabilită prin sinteză și degradare.

10.3. Acizi dicarboxilici

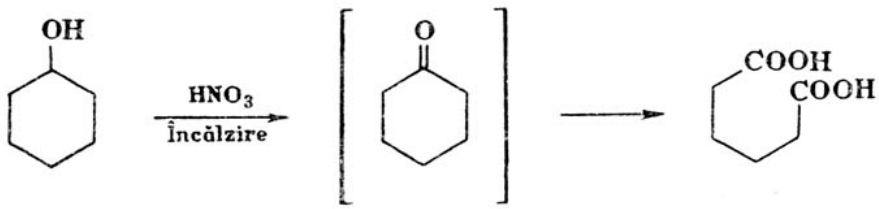
10.3.1. Nomenclatură

Numele acizilor dicarboxilici se formează prin adăugarea sufixului dioic la numele hidrocarburii cu același număr de atomi de carbon și indicarea poziției grupelor carboxil. Pe lîngă denumirea sistematică pentru mulți acizi se folosesc și denumiri speciale. (tabela 21).

10.3.2. Metode de obținere

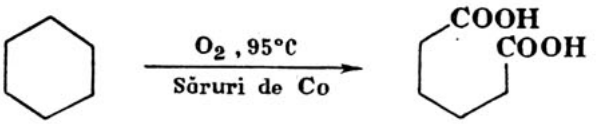
1) Acizii dicarboxilici se pot obține *prin unele metode generale de obținere ale acizilor monocarboxilici,* cu condiția ca grupele funcționale ce se transformă în grupe carboxil să existe de două ori în moleculă. De exemplu, prin oxidarea glicolilor primari și a compușilor dicarbonilici sau prin saponificarea dinitrililor.

2) Prin oxidarea alcoolilor ciclici, sau a cetonelor ciclice cu acid azotic sau permanganat de potasiu

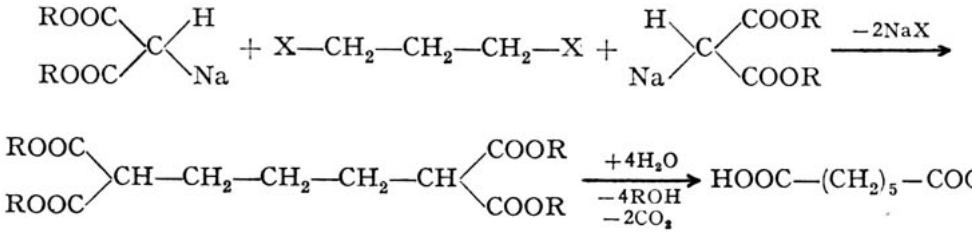


Ciclohexanonă *Acid adipic*

3) Prin oxidarea catalitică a ciclohexanului



4) Prin tratarea esterului malonic sodat cu derivați dihalogenați, urmată de hidroliză și decarboxilare.



10.3.3. Proprietăți fizice

Acizii dicarboxilici cu grupe carboxil izolate (cu peste cinci atomi de carbon) au proprietățile individuale ale celor două grupe carboxil; cei ale căror grupe sînt apropiate au proprietăți deosebite determinate de influența reciprocă a acestora. Efectul inductiv al grupelor carboxil se manifestă prin creșterea constantei primei trepte de ionizare în comparație cu a acizilor monocarboxilici.

$$HOOC—COOH + H_2O \rightleftharpoons HOOC—COO^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$$

$$HCOO—COO^{\ominus} + H_2O \rightleftharpoons {}^{\ominus}OOC—COO^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$$

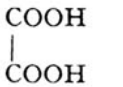
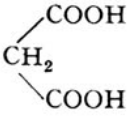
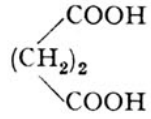
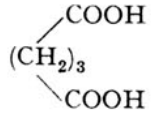
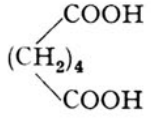
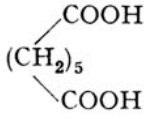
Astfel, pentru acidul oxalic valoarea constantei pentru prima treaptă de ionizare (tab. 21) este de $5{,}4 \cdot 10^{-2}$ în timp ce pentru acidul acetic $K_A = 1{,}75 \times \times 10^{-5}$. K_A pentru a doua treaptă de ionizare este mai mică, decît a acidului acetic (cu excepția celei a acidului oxalic, $K_2 = 5{,}2 \cdot 10^{-5}$), datorită dificultății desprinderii protonului sub atracția electrostatică a anionului carboxilat. Energia necesară desprinderii ionului de hidrogen pozitiv de anionul cu sarcină dublă este mai mare decît cea necesară pentru desprinderea lui de anionul cu o singură sarcină.

Cu cît crește distanța între grupele carboxil cu atît valoarea primei constante de ionizare este mai mică (Tab. 21).

Acizii dicarboxilici sînt solizi. Temperaturile lor de topire scad cu creșterea masei moleculare, prezentînd alternanță; termenii cu număr par de atomi de carbon au temperaturi de topire superioare omologilor lor vecini cu număr impar de atomi de carbon (Tab. 21 și fig. 56).

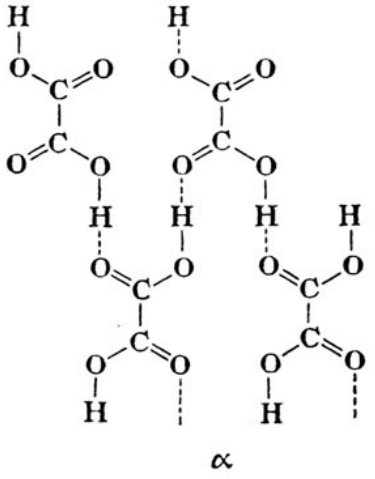
TABELA 21

Constante fizice ale acizilor dicarboxilici

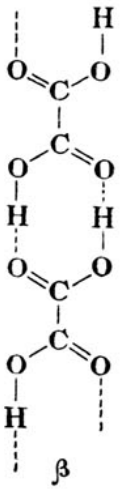
Denumirea acidului	*Formula*	*T.t.*, °C	$K_1 \cdot 10^{-5}$	$K_2 \cdot 10^{-5}$
Oxalic (etandioic)		189,5	5400	5,20
Malonic (propandioic)		136	140	0,20
Succinic (butandioic)		185	6,4	0,23
Glutaric (pentandioic)		97,5	4,5	0,38
Adipic (hexandioic)		152	3,7	0,39
Pimelic (heptandioic)		105	3,1	0,37

Faptul că acizii dicarboxilici inferiori sînt solizi în comparație cu cei monocarboxilici cu același număr de atomi de carbon este explicat de existența unui număr dublu de legături de hidrogen intermoleculare.

Modul de formare a legăturilor de hidrogen poate fi diferit și el influențează proprietățile cristalelor. De exemplu, acidul oxalic (anhidru) cristalizează în două forme α și β la care corespund moduri diferite de formare a legăturilor de hidrogen.



α



β

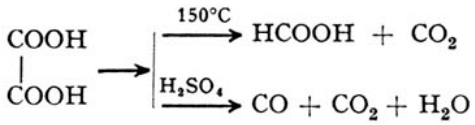
Solubilitatea în apă scade cu creșterea masei moleculare și este mai mare la termenii cu număr impar decît la cei cu număr par de atomi de carbon.

10.3.4. Proprietăți chimice

Acizii dicarboxilici *suferă reacțiile caracteristice grupei carboxil* cu formare de săruri, esteri, amide etc., la reacție participînd numai una sau ambele grupe carboxil.

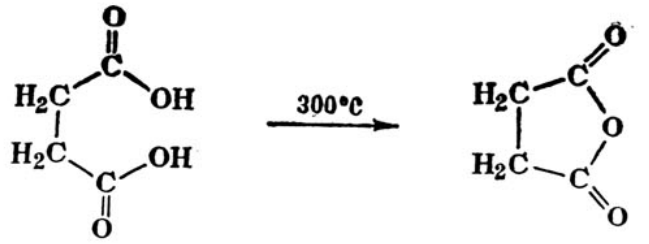
Caracteristică pentru acizii dicarboxilici este comportarea lor termică, care depinde de poziția reciprocă a celor două grupe carboxil.

Acizii cu 2 și 3 atomi de carbon se descompun cu pierdere de dioxid de carbon:

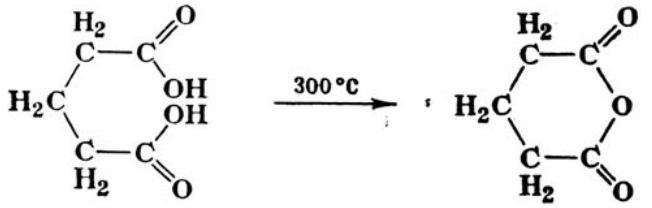


Acidul malonic se descompune la 140—160°C (pag. 263)

Acizii butan- și pentandioici se deshidratează trecînd în anhidride interne ciclice (cu cicluri de 5 și respectiv 6 atomi, stabile).

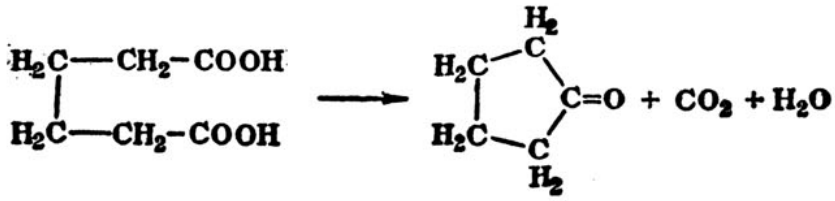


Acid succinic — *Anhidridă succinică*

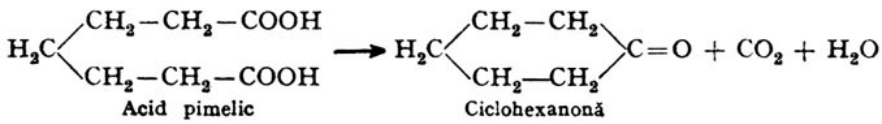


Acid glutaric — *Anhidridă glutarică*

Acizii hexan- și heptandioici elimină la încălzirea în prezență de anhidridă acetică (deshidratant) apă și dioxid de carbon cu formarea de cetone ciclice.



Acid adipic — *Ciclopentanonă*



Acid pimelic — Ciclohexanonă

Pentru obținerea cetonelor ciclice se folosesc mai bine sărurile de calciu sau de bariu ale acizilor corespunzători (pag. 226).

10.3.5. Reprezentanți

Acidul oxalic, 1,2-dicarboxilic este răspîndit în materiile vegetale sub formă de săruri de calciu sau potasiu, mai ales sub formă de sare acidă de potasiu, numită sare de măcriș. Oxalatul de calciu se depune uneori, din urină, în urma unor tulburări ale metabolismului, cu formare de calculi, sau litiază.

Industrial acidul oxalic se obține prin descompunerea termică a formiatului de sodiu

$$\begin{matrix}\mathrm{HCOONa}\\ \mathrm{HCOONa}\end{matrix} \xrightarrow{400^{\circ}\mathrm{C}} \mathrm{H_2} + \begin{matrix}\mathrm{COONa}\\ |\\ \mathrm{COONa}\end{matrix}$$

Oxalatul de sodiu rezultat este trecut în oxalat de calciu, precipitat, prin tratare cu hidroxid de calciu. Din oxalatul de calciu filtrat, separat de soluția de hidroxid de sodiu, se pune în libertate acidul oxalic prin tratare cu acid sulfuric.

Acidul oxalic rezultă în urma oxidării multor compuși organici.

Principala sa proprietate chimică este că se oxidează cu ușurință, de aceea este un reducător.

$$\begin{matrix}\mathrm{COOH}\\ |\\ \mathrm{COOH}\end{matrix} \xrightarrow{[O]} 2\mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2O}$$

Pe această proprietate se bazează utilizarea acidului oxalic în industria textilă (decolorant) și în chimia analitică. Sarea de măcriș $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ este folosită la scoaterea petelor de rugină.

Acidul oxalic este folosit în chimia analitică în alcalimetrie și la determinarea cantitativă a calciului.

Acidul oxalic este toxic.

Acidul malonic, 1,3-dicarboxilic se găsește ca sare de calciu în sfecla de zahăr. Se poate obține prin tratarea sării de sodiu a acidului monoclor acetic cu cianură de sodiu și saponificarea nitrilului rezultat.

$$\mathrm{NaOOC{-}CH_2Cl} + \mathrm{NaCN} \overset{-\mathrm{NaCl}}{\rightleftharpoons} \mathrm{NaOOC{-}CH_2{-}CN} \xrightarrow{\mathrm{H_2O}} \mathrm{HOOC{-}CH_2{-}COOH} + \mathrm{NH_3}$$

Datorită reactivității ridicate a atomilor de hidrogen din grupa metilen, esterii acidului malonic se folosesc în diferite sinteze organice (pag. 272) și pag. 258).

Acidul succinic, 1,4-dicarboxilic, se găsește în cantități mici în organismele vii. În cantități mai mari a fost pus în evidență în chihlimbar. Se poate obține prin hidrogenarea acidului maleic (pag. 97). Este folosit în sinteza organică.

Acidul adipic, 1,5-dicarboxilic, se obține industrial prin oxidarea ciclohexanolului sau ciclohexanonei cu acid azotic. Este folosit la obținerea poliamidelor, prin policondensare cu diamine alifatice, din care se obțin fibre și fire.

10.4. ACIZI MONOCARBOXILICI NESATURAȚI

10.4.1. Nomenclatură

Numele acizilor monocarboxilici nesaturați se obține prin adăugarea sufixului *oic* la numele hidrocarburii corespunzătoare, nesaturate cu același număr de atomi de carbon, dar se folosesc și denumiri speciale. De exemplu, acid propenoic sau acrilic $CH_2=CH—COOH$.

Poziția dublei legături față de grupa carboxil este marcată cu ajutorul literelor din alfabetul grecesc, definindu-se astfel acizi α, β-, γ- etc. nesaturați.

Dubla legătură și grupa carboxil se influențează reciproc, influența scăzînd cu creșterea distanței dintre ele.

10.4.2. Metode de obținere

Crearea unei duble legături în molecula unui acid saturat

1) Prin eliminarea de hidracizi din acizii halogenați, ca de exemplu:

$$\underset{\text{Acid } \beta\text{-clorpropionic}}{ClCH_2—CH_2—COOH} \xrightarrow[-HCl]{KOH} \underset{\text{acid acrilic}}{CH_2=CH—COOH}$$

Reacția are loc printr-un mecanism E_2, baza extrăgînd protonul din poziția α, care este cel mai acid datorită efectului atrăgător de electroni al halogenului și al grupei carboxil.

2) Prin eliminarea de apă, din hidroxiacizi în prezența catalizatorilor acizi după o reacție similară:

$$R—CHOH—CH_2—COOH \xrightarrow[-H_2O]{H^{\oplus}} R—CH=CH—COOH$$

3) Prin hidrogenarea parțială a acizilor acetilenici

$$R—C\equiv C—COOH \xrightarrow{H_2} R—CH=CH—COOH$$

4) Prin condensarea aldehidelor sau a cetonelor cu acid malonic în prezența aminelor secundare sau terțiare, cînd rezultă numai acizi alifatici α, β-nesaturați.

$$R—\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} + H_2C\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{} R—CH=CH—COOH + CO_2$$

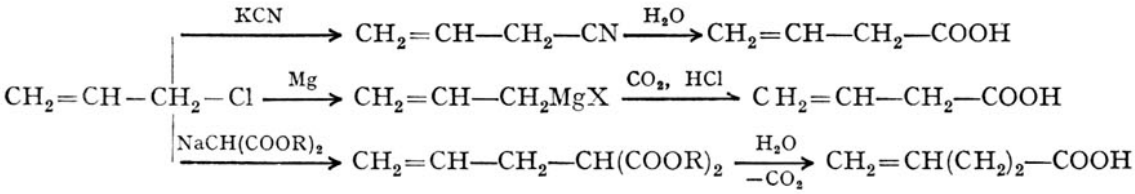
Introducerea grupei carboxil într-o moleculă cu dublă legătură C=C

Din compușii halogenați nesaturați,

1) Prin transformare în nitril, urmată de saponificare;

2) Prin transformare în compuși organomagnezieni și carboxilare.

3) Prin condensare cu ester malonic sodat:



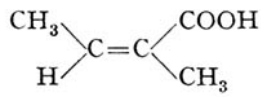
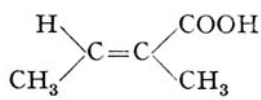
4) Prin oxidarea selectivă a aldehidelor nesaturate cu Ag_2O, astfel ca dubla legătură să rămînă nealterată.

10.4.3. Proprietăți fizice

Constanta de aciditate a acizilor carboxilici nesaturați este mai mare decît a acizilor corespunzători saturați datorită influenței dublei legături, influență care scade cu creșterea depărtării dublei legături de grupa carboxil (tab. 22).

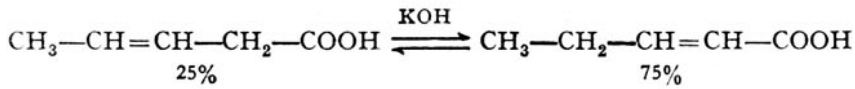
TABELA 22

Constante fizice ale acizilor monocarboxilici nesaturați

Acidul	*Formula*	*T.t.* °C	*T.f.*, °C	$K_A \cdot 10^{-5}$ (H_2O)
Acrilic	$CH_2=CH-COOH$	13	141	5,56
Vinilacetic	$CH_2=CH-CH_2-COOH$	− 39	163	4,62
Alilacetic	$CH_2=CH-(CH_2)_2-COOH$	− 18	181	2,11
Crotonic	$CH_3-CH=CH-COOH$ (*trans*)	72	189	2,04
Metacrilic	$CH_2=C(CH_3)-COOH$	14	160	
α, β-Dimetil acrilic		45,5	185	5,01
		63,5	198,5	0,96
Oleic	*Cis*-9-Octadecenoic	16	223/10 mm	
Linoleic	*Cis, cis*-9, 12-Octadecadienoic	− 5	230/16 mm	
Linolenic	*Cis, cis, cis*-9, 12, 15-Octadecatrienoic	− 11	232/17 mm	
Ricinoleic	12-Hidroxioleic	5	230/9 mm	
Arahidonic	5, 8, 11, 14-Eicosatetraenoic	lichid gălbui		

10.4.4. Proprietăți chimice

Prin încălzirea acizilor α, β- sau β, γ-nesaturați cu baze puternice are loc migrarea dublei legături. De exemplu între acidul β, γ- și α, β-pentenoic se stabilește un echilibru



Se observă o tendință de deplasare a dublei legături în poziția α, β.

Acizii carboxilici nesaturați dau reacții de adiție caracteristice dublei legături C=C. Adiția de hidrogen molecular se realizează în prezență de catalizatori (Ni, Pt, Pd). La dubla legătură din poziția α, β se poate adiționa și hidrogen născînd.

$$R-CH_2-CH=CH-COOH \xrightarrow{[H]} R-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$$

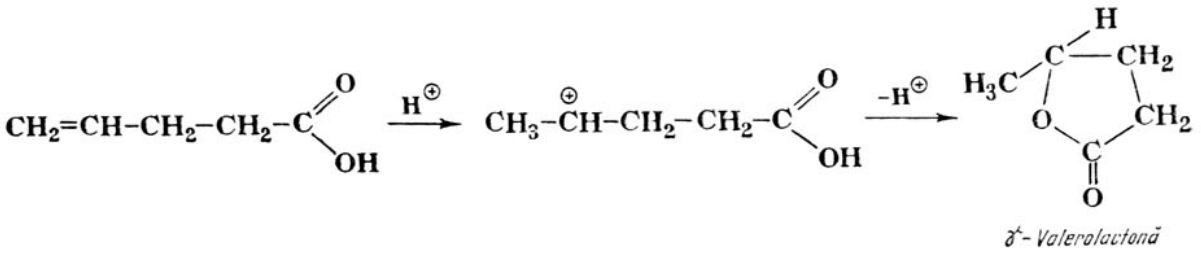
Adiția de compuși nesimetrici se face invers regulei lui M a r k o v n i k o v,

$$CH_2=CH-COOH \xrightarrow{HBr} \underset{\text{Acid } \beta\text{-brompropionic}}{BrCH_2=CH_2-COOH}$$

$$CH_2=CH-COOH \xrightarrow[H^{\oplus}]{H_2O} \underset{\text{Acid } \beta\text{-hidroxipropionic}}{HOCH_2-CH_2-COOH}$$

orientarea adiției, este determinată de efectul atrăgător de electroni al grupei carboxil asupra dublei legături C=C.

Legătura dublă C=C, cînd se găsește în poziții mai îndepărtate decît α și β, interacționează cu grupa carboxil în mediu acid; are loc o adiție a protonului la dubla legătură cu producerea unui carbocation care este atacat de centrul nucleofil (grupa carboxil) cu formarea unui ester ciclic numit *lactonă*:



δ-Valerolactonă

10.4.5. Reprezentanți

Acidul acrilic, propenoic, $CH_2=CH-COOH$, se obține industrial prin hidroliza acrilonitrilului (pag. 310) și prin adiție de oxid de carbon și apă la acetilenă (*sinteza* R e p p e).

$$HC\equiv CH + CO + H_2O \xrightarrow{[Ni(CO)_4]} CH_2=CH-COOH$$

Acidul acrilic (tab. 22) este un lichid cu miros înțepător, miscibil cu apa în orice proporție. Polimerizează ușor.

Acidul crotonic (T.t. 72°) și **acidul izocrotonic** (*T.t.* 15°) sînt doi izomeri geometrici

$$\underset{\text{Acid crotonic } (trans)}{H_3C-C(H)=C(H)-COOH} \underset{h\nu}{\overset{100^{\circ}C}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{Acid izocrotonic } (cis)}{H-C(CH_3)=C(H)-COOH}$$

Acidul izocrotonic se transformă, prin încălzire la 100°C, în acid crotonic, care este forma stabilă. Acidul crotonic poate trece în acid izocrotonic prin expunere la lumină ultravioletă.

Acidul crotonic se poate obține prin unele din metodele generale de obținere ale acizilor nesaturați.

Acidul vinilacetic, ($CH_2=CH—CH_2—COOH$) ce se poate obține prin condensarea halogenurilor de alil cu cianuri alcaline, urmată de hidroliză; se izomerizează în mediu acid sau bazic la acid crotonic.

Acidul metacrilic $CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}—COOH$, se obține industrial din acetoncianhidrină care la rîndul ei rezultă prin adiția acidului cianhidric la acetonă.

$$CH_3—CO—CH_3 + HCN \rightleftharpoons CH_3—\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}}}—OH \quad \Delta H = -8{,}5 \text{ kcal.}$$

Reacția de echilibru este catalizată de NaOH, K_2CO_3, KCN și se realizează într-un exces de acetonă. La 20°C conversia este de 88% iar la —20°C de 94%.

Tratată cu acid sulfuric concentrat acetoncianhidrina se saponifică și în același timp se deshidratează:

$$CH_3—\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}}}—OH \xrightarrow{H_2O} H_3C—\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}}}—OH \xrightarrow{-H_2O} H_2C=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}}}$$

Prin deshidratare, hidroliză și esterificare simultană cu alcool metilic, în prezența acidului sulfuric la 75—100°C, acetocianhidrina se transformă în *metacrilat de metil* cu formarea intermediară a amidei acidului metacrilic,

$$CH_3—\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}}}—OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}}} \xrightarrow{H_2O} CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{C}}}}$$

$$CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{C}}}} + CH_3OH + H_2SO_4 \longrightarrow CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{C}}}} + NH_4HSO_4$$

procedeu aplicat la Uzinele chimice din Copșa Mică.

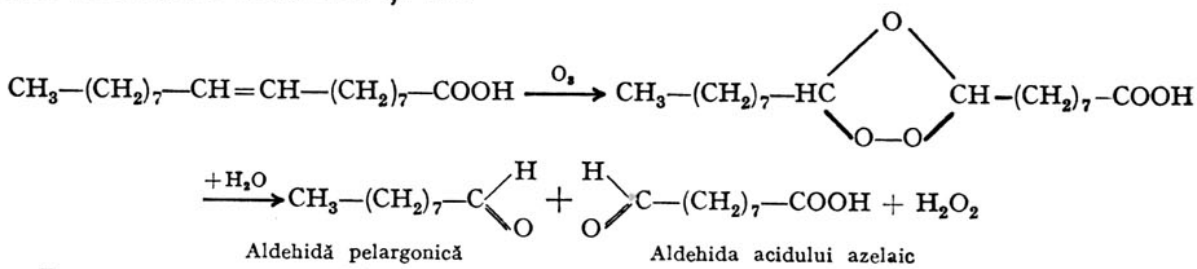
Acidul metacrilic este un lichid ce polimerizează ușor. Esterul său metilic este folosit la copolimerizarea cu nitrilul acrilic pentru obținerea de fibre poliacrilonitrilice (pag. 311).

Metacrilatul de metil se polimerizează ușor în bloc, după un mecanism radicalic, cu formare de polimeri transparenți folosiți ca „sticlă organică" (pag. 575).

Acidul oleic, 9-octadecenoic, $C_{18}H_{34}O_2$, este principalul acid gras nesaturat ce se găsește în natură ca ester al glicerinei. Structura acidului oleic a fost stabilită pe următoarele căi:

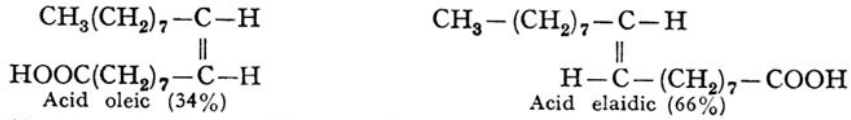
— prin hidrogenare catalitică trece în acid stearic, ceea ce arată că grupa carboxil este legată de o catenă cu 17 atomi de carbon;

— prin ozonizare și descompunerea ozonidei rezultă aldehidă pelargonică și aldehida acidului azelaic, fapt care precizează că dubla legătură se găsește între atomii de carbon 9 și 10.



Aldehidă pelargonică — Aldehida acidului azelaic

La tratarea cu acid azotos, datorită acțiunii catalitice a hipoazotidei NO_2, acidul oleic (lichid cu *T.t.* = 13,3°C și 16,2°C, dimorf) se transformă printr-o reacție de echilibru într-un izomer solid (*T.t.* = 51°C) numit acid elaidic, care s-a dovedit a avea o structură *trans*.

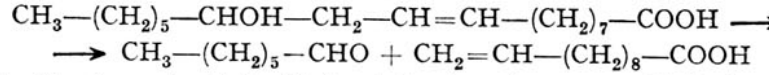


Acid oleic (34%) — Acid elaidic (66%)

Acidul elaidic nu se găsește în grăsimi.

Din grăsimile vegetale, cu deosebire din cele lichide, s-au obținut acizi grași cu mai multe duble legături.

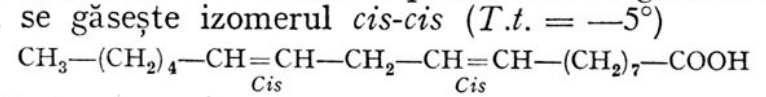
Acidul ricinoleic care este un hidroxiacid, 12-hidroxioleic, $C_{18}H_{34}O_3$, se găsește esterificat în ulei de ricin (în proporție de 80%). Prin descompunerea termică trece în *acid undecilenic* și *heptanal*.



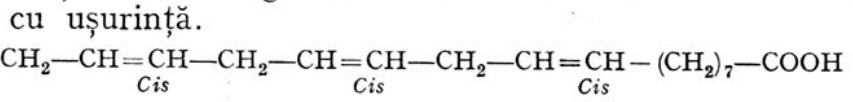
Acidul undecilenic este folosit în tehnica farmaceutică iar esterii săi în parfumerie.

Acidul linolic, 9, 12-**octadecadienoic,** $C_{18}H_{32}O_2$ care poate exista datorită celor două legături duble sub forma a patru izomeri geometrici.

În grăsimi se găsește izomerul *cis-cis* (*T.t.* = —5°)



Acidul linolenic, 9, 12, 15-**octadecatrienoic,** $C_{18}H_{30}O_2$, cu trei duble legături ale căror poziții au fost stabilite prin analiză, s-a obținut din uleiul de in (*T.t.* = — 11°C). Prin hidrogenare trece în acid stearic. Se oxidează și se polimerizează cu ușurință.



Acidul arahidonic, 5, 8, 11, 14-**eicosatetraenoic** $C_{20}H_{32}O_2$ cu patru duble legături, este precursor al prostaglandinelor.

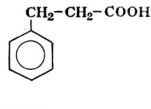
10.5. ACIZI CARBOXILICI AROMATICI

10.5.1. Nomenclatură

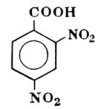
În *acizii aromatici* grupa carboxil poate fi legată direct de nucleul aromatic sau indirect printr-o catenă.

Acizii aromatici sînt numiți obișnuit ca derivați ai acidului benzoic, C_6H_5—COOH. Acizii metilbenzoici au nume speciale de *acizi toluici*.

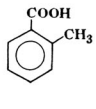
După IUPAC, acizii cu grupe carboxil într-o catenă sînt denumiți ca derivați ai catenei celei mai lungi.



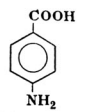
Acid 3-fenilpropanoic



Acid 2,4-dinitrobenzoic



Acid o-toluic



Acid p-aminobenzoic

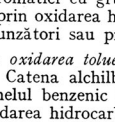
10.5.2. Metode de obținere

Acizii aromatici cu grupe carboxil legate direct de nucleul aromatic se pot obține prin oxidarea hidrocarburilor alchilaromatice, prin hidroliza nitrililor corespunzători sau prin hidroliza compușilor aromatici tricloruraţi.

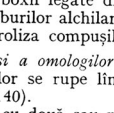
1) Prin oxidarea toluenului și a omologilor săi se obține acid benzoic (pag. 140). Catena alchilbenzenilor se rupe lîngă atomul de carbon legat direct de inelul benzenic (pag. 140).

Prin oxidarea hidrocarburilor cu două sau mai multe catene laterale rezultă acizi di- respectiv policarboxilici. Folosind xilenii se obțin acizii dicarboxilici respectivi (pag. 140).

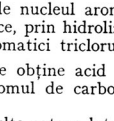
Acid ftalic se poate obține și prin oxidarea naftalinei (pag. 145).



Acid ftalic

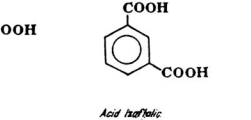


Acid izoftalic



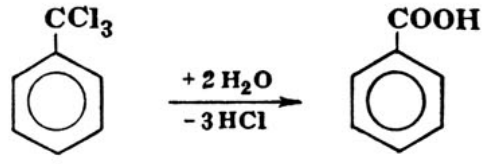
Acid tereftalic

2) Saponificarea nitrililor are loc cu ușurință, de exemplu:



Benzonitril *Acid benzoic*

3) Feniltriclormetanul hidrolizează în mediu alcalin:



Feniltriclormetan

10.5.3. Proprietăți fizice

Acizii carboxilici aromatici sînt compuși solizi, cu temperaturi ridicate de topire (tab. 23) puțin solubili în apă.

Constantele de ionizare în apă sînt mai mari decît ale acizilor alifatici. De exemplu, constanta de ionizare a acidului benzoic este de $6,5 \times 10^{-5}$ în comparație cu a acidului acetic care este de $1,75 \times 10^{-5}$. Faptul este datorat efectului atrăgător de electroni al radicalului fenil, care ușurează desprinderea protonului.

Poziția reciprocă a grupelor carboxil de pe nucleul benzenic influențează valoarea constantelor de ionizare.

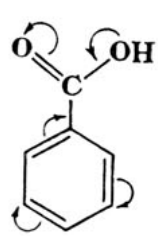
TABELA 23

Constante fizice ale acizilor carboxilici aromatici

Acid	*Formulă moleculară*	*T.t.*, °C	$K_1 \cdot 10^{-5}$ la 25°	$K_2 \cdot 10^{-5}$ la 25°
Benzoic	$C_6H_5—COOH$	122	6,5	—
Fenilacetic	$C_6H_5—CH_2—COOH$	76,7	5,6	—
Ftalic (*o*)	$C_6H_4(COOH)_2$	231	130	0,39
Izoftalic (*m*)	$C_6H_4(COOH)_2$	300	28,7	
Tereftalic (*p*)	$C_6H_4(COOH)_2$	Foarte ridicată		

10.5.4. Proprietăți chimice

Acizii carboxilici aromatici dau reacțiile caracteristice grupelor carboxil ca și reacții de substituție pe nucleul aromatic. Grupa carboxil, substituent de ordinul II, orientează substituția electrofilă în poziția *meta*, cu densitate mai mare de electroni.



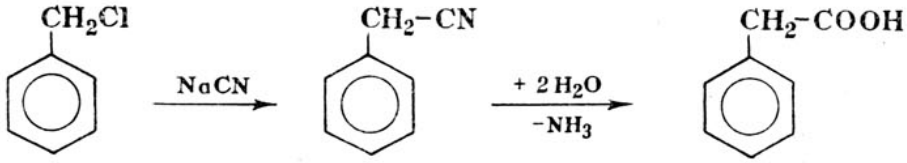
10.5.5. Reprezentanți

Acidul benzoic, C_6H_5—COOH, se găsește în rășini vegetale. Cristalizează sub formă de foițe albe care sublimează înainte de topire. Se poate antrena cu vapori de apă.

Se obține industrial prin oxidarea toluenului sau prin hidroliza feniltriclormetanului (produs secundar rezultat la clorurarea toluenului cu scopul obținerii clorurii de benziliden).

Acidul benzoic sau sarea sa de sodiu se folosește ca dezinfectant, conservant pentru alimente și în farmacie.

Acidul fenilacetic, C_6H_5—CH_2—COOH, cristalin, incolor, se poate obține prin hidroliza cianurii de benzil obținută la rîndul ei din clorură de benzil și cianură de sodiu.



Grupa metilen CH_2 găsindu-se între grupa carboxil și radicalul fenil, atrăgătoare de electroni, este activată, hidrogenul putîndu-se desprinde ca proton. De exemplu, acidul fenilacetic poate reacționa cu bromura de metilmagneziu:

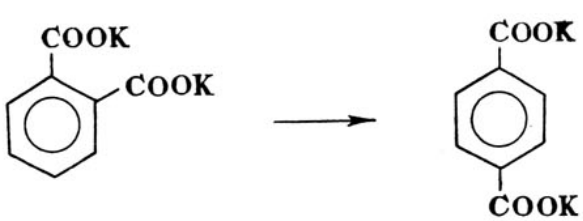
$$C_6H_5—CH_2—COOH \xrightarrow{2CH_3MgBr} [C_6H_5—{}^{\ominus}CH—COO^{\ominus}]\ 2BrMg^{\oplus} + 2CH_4$$

Acidul ftalic, benzen-o-dicarboxilic se obține prin oxidarea naftalinei sau a *o*-xilenului. Nu se topește net (la circa 208°C) deoarece înainte de topire începe deshidratarea cu formare de anhidridă ftalică. Importantă pentru industrie este anhidrida ftalică, care rezultă direct prin oxidarea *o*-xilenului cu aer, la 425—450°C pe catalizator V_2O_5/Al_2O_3.

Acidul izoftalic, benzen-*m*-dicarboxilic, rezultă prin oxidarea cu oxidanți a *m*-xilenului. Oxidarea cu aer a *m*-xilenului în prezență de V_2O_5 catalizator conduce la acid maleic.

Acidul tereftalic, benzen-*p*-dicarboxilic, se obține industrial prin oxidarea *p*-xilenului în fază lichidă (pag. 140). Este un produs solid de culoare albă care sublimează la aproximativ 300°C. Este puțin solubil în apă și solvenți organici.

De asemenea, prin încălzirea ftalatului de potasiu la 400°C în atmosferă de



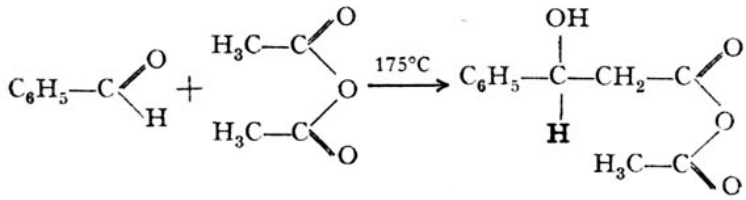
dioxid de carbon, la 20 at. în prezența ftalatului de cadmiu, rezultă sarea de potasiu a acidului tereftalic, care poate fi trecută cu ușurință în acid.

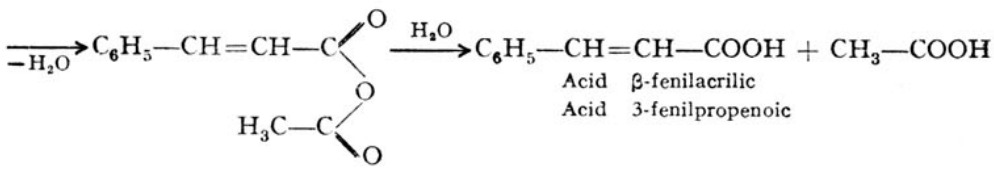
Acidul tereftalic este deosebit de important pentru industria chimică deoarece prin policondensare cu etilenglicol conduce la polietilentereftalat folosit la obținerea firelor și fibrelor sintetice poliesterice.

10.6. ACIZI AROMATICI NESATURAȚI

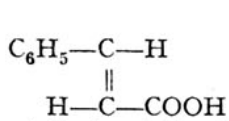
În acizii aromatici nesaturați grupa carboxil este legată de o catenă nesaturată de care este fixat și un radical aromatic.

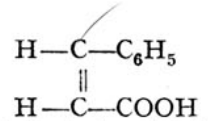
Acidul β-fenilacrilic, $C_6H_5—CH=CH—COOH$, cel mai simplu din această clasă, se poate obține prin condensarea aldehidei benzoice cu anhidridă acetică în prezența unui compus cu caracter bazic ca acetatul de sodiu sau piridina (Condensare Perkin).





Acidul β-fenilacrilic se găsește în natură sub forma a doi izomeri geometrici, *cis-trans*.


Acid cinamic (*trans*)


Acid alocinamic (*cis*)

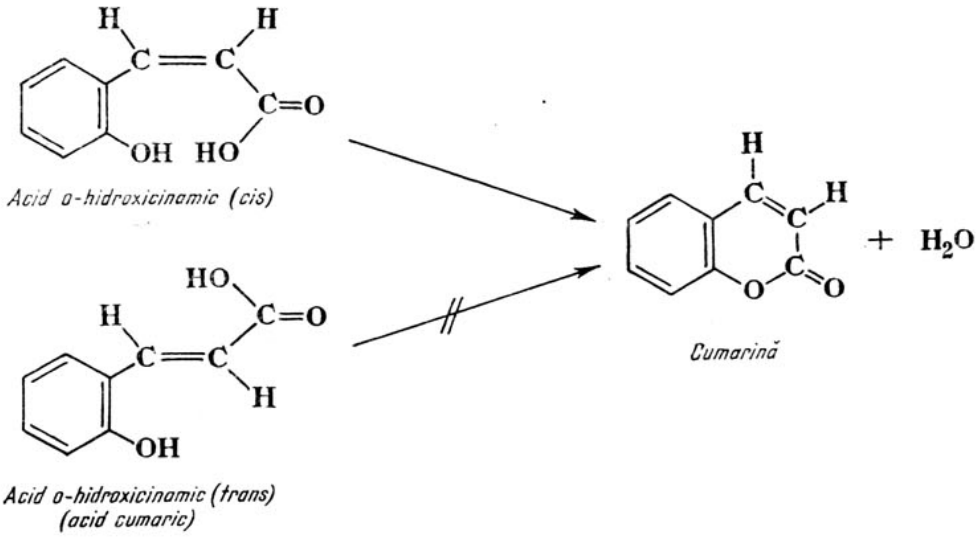
Acidul cinamic (*T.t.* 133°C) se găsește liber în uleiul de scorțișoară și esterificat în rășini.

Acidul alocinamic (care se prezintă în trei forme cristaline cu *T.t.* respectiv 68°C, 57°C și 38—46°C) se formează din acid cinamic sub acțiunea radiațiilor ultraviolete; în natură se întîlnește ca ester.

Cei doi izomeri adiționează hidrogen (catalitic sau cu amalgam de sodiu), cu formare de acid hidrocinamic și brom, cu formare de acid dibromhidrocinamic.

Folosind aldehida salicilică, în locul aldehidei benzoice, în reacția de condensare cu anhidrida acetică, tot printr-o condensare Perkin rezultă cei doi izomeri, *cis-* și *trans*, ai acidului *o*-hidroxicinamic. Structura *cis* este

atribuită izomerului care avînd grupa OH apropiată de grupa COOH, formează lactonă.



Acidul tropic, α-fenil-β-hidroxipropionic, se obține din alcaloizii atropină și hiosciamină în care se găsește ca ester. Sintetic rezultă prin condensarea unui ester al acidului fenilacetic cu un ester formic (reacție ce are loc datorită grupei $-CH_2$ active):

$$C_6H_5-CH_2-COOR + HCOOR \xrightarrow{\text{Bază}} C_6H_5-\underset{\text{CHO}}{\underset{|}{CH}}-COOR + ROH$$

Acid formilfenilacetic

Esterul formilfenilacetic rezultat, care poate exista în două forme tautomere, trece prin hidrogenare (cu amalgam de aluminiu) în acid tropic.

$$C_6H_5-\underset{\text{CHO}}{\underset{|}{CH}}-COOR \rightleftharpoons C_6H_5-\underset{\text{CHOH}}{\underset{\|}{C}}-COOR \xrightarrow{[H]} C_6H_5-\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

Acid tropic

De asemenea, se poate sintetiza acid tropic plecînd de la acetofenonă. Intermediar se obține acid atropic, izomer al acidului cinamic.

$$C_6H_5-CO-CH_3 \xrightarrow{HCN} C_6H_5-\underset{\displaystyle\overset{|}{CN}}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-OH \longrightarrow C_6H_5-\underset{\displaystyle\overset{|}{COOH}}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-OH \longrightarrow$$

Acid atrolactic

$$\xrightarrow{-H_2O} C_6H_5-\underset{\text{Acid atropic}}{\underset{\|}{\overset{CH_2}{C}}}-COOH \xrightarrow{HCl} C_6H_5-\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\underset{|}{CH}}-COOH \longrightarrow C_6H_5-\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

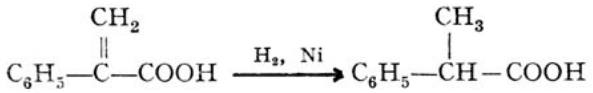
Acid tropic

Acidul tropic poate exista sub forma a doi izomeri optici (cu *T.t.* 127°C) și a unui *racemic* (cu *T.t.* 117°C). Racemicul se izolează din alcaloizi.

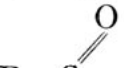
Acidul tropic se poate transforma în acid *atropic* prin următoarele reacții succesive:

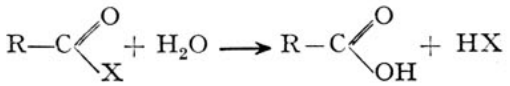
$$C_6H_5-\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow[-H_2O]{HBr} C_6H_5-\underset{\text{CH}_2\text{Br}}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow{HO^{\ominus}} C_6H_5-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\|}{C}}-COOH$$

Acidul atropic trece prin hidrogenare în acid *hidratropic*



10.7. DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

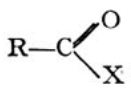
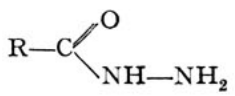
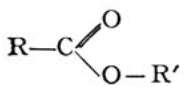
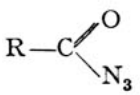
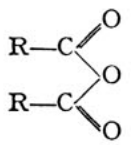
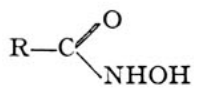
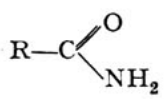
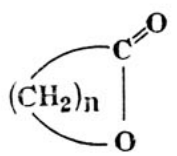
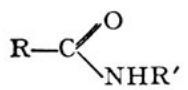
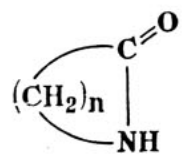
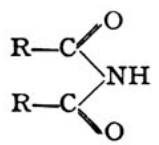
Derivații funcționali ai acizilor carboxilici se caracterizează prin existența *grupei acil*  . Grupa hidroxil a acizilor carboxilici este înlocuită printr-o altă grupă, care poate fi hidrolizată cu formare de acid.



După această definiție, *clorurile acizilor* RCOCl, *amidele* $R—CONH_2$ etc. (tab. 24), sînt derivați funcționali ai acizilor, iar cetonele $R—CO—CH_3$ nu sînt.

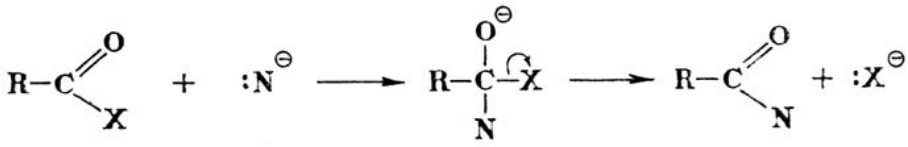
TABELA 24

Derivați funcționali ai acizilor carboxilici

Structură	*Derivat*	*Structură*	*Derivat*
	Halogenuri de acizi (halogenuri de acil)		Hidrazide
	Esteri		Azide
	Anhidride		Acizi hidroxamici.
	Amide		Lactone
	Amide substituite (amine acilate)		Lactame
	Imide		

Nitrilii R—C≡N, care nu conțin grupe acil, sînt considerați tot derivați ai acizilor carboxilici întrucît prin hidroliză cu apa conduc la acizi carboxilici.

Înlocuirea unei grupe X dintr-o grupă funcțională derivată de la grupa carboxil, prin atacul unui nucleofil, $:N^{\ominus}$, este facilitată de grupa carbonil:

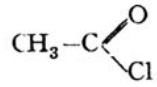


Principalii derivați funcționali ai acizilor carboxilici sînt trecuți în tabela 24.

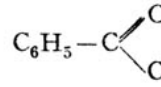
10.8. HALOGENURILE ACIZILOR CARBOXILICI

10.8.1. Nomenclatură

Denumirile *halogenurilor acizilor* derivă de la numele comun al acizilor carboxilici sau de la numele lor după IUPAC de exemplu:



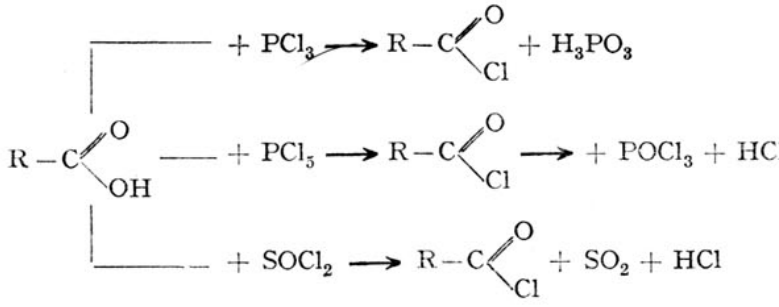
Clorura de acetil



Clorură de benzoil

10.8.2. Metode de obținere

Clorurile acizilor carboxilici se pot obține *prin tratarea acizilor cu cloruri de fosfor sau clorură de tionil.*



Pentru obținerea bromurilor acizilor se folosește tribromura de fosfor. Iodurile acizilor se obțin din cloruri și acid iodhidric, iar fluorurile din anhidride și acid fluorhidric anhidru.

10.8.3. Proprietăți fizice

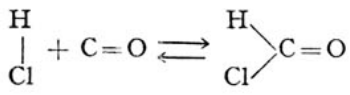
Proprietățile fizice ale halogenurilor acizilor diferă de ale acizilor așa cum diferă proprietățile fizice ale compușilor halogenați de ale alcoolilor. De exemplu, temperaturile de fierbere sînt mai scăzute decît ale acizilor corespunzători:

	Masa moleculară	*T.f.*°C
C_3H_7COOH	88,11	162,5
C_3H_7COCl	106,55	102
n-$C_5H_{11}OH$	88,15	138
n-$C_5H_{11}Cl$	106,6	105,7

Termenii inferiori sînt lichide incolore cu miros înțepător; termenii superiori sînt solizi.

10.8.4. Proprietăți chimice

Primul termen, clorura acidului formic este instabil; se presupune că în anumite reacții amestecul de oxid de carbon și acid clorhidric formează intermediar clorura acidului formic.



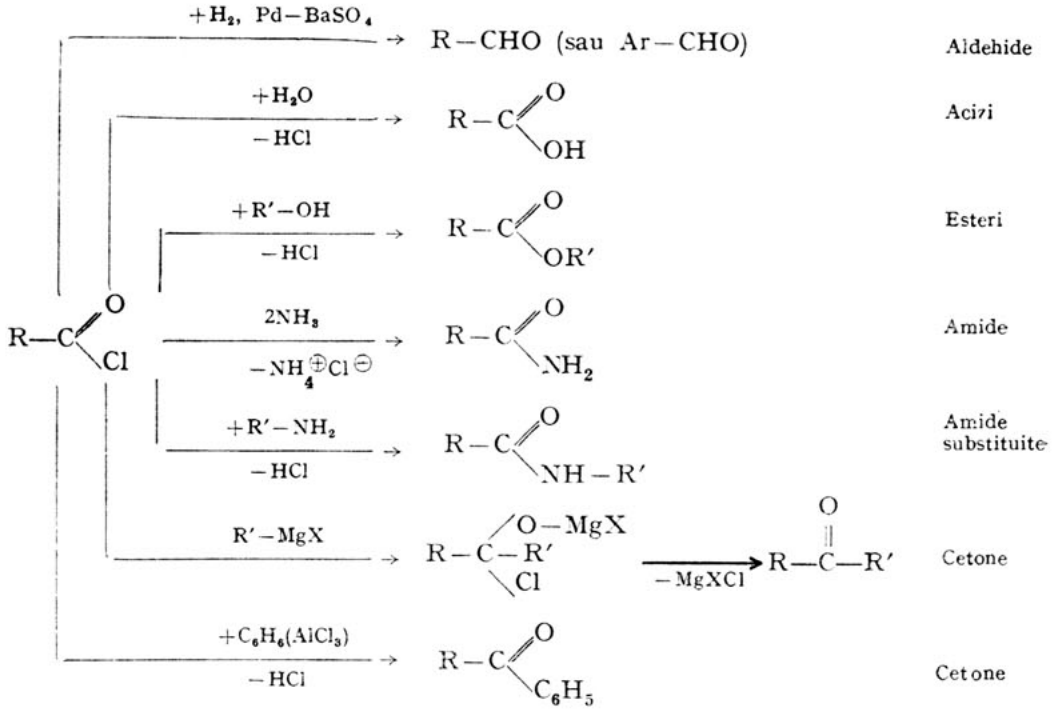
Atomul de halogen din clorurile acizilor fiind foarte reactiv, poate fi substituit, cu diferite grupe de atomi din care cauză clorurile acizilor sînt folosite în diverse sinteze organice:

Clorurile acizilor aromatici (Ar—COCl) sînt mai puțin reactive decît clorurile acizilor alifatici (R—COCl).

Amidele și esterii se obțin în laborator mai frecvent din clorurile acizilor decît din acizii corespunzători.

Substituirea unui atom de hidrogen dintr-o moleculă organică, cu o grupă acil R—CO—, proces numit *acilare* se aplică uneori pentru a bloca funcțiunile, hidroxil și amină pentru a le proteja în timpul unor reacții chimice energice, ca oxidarea și alte reacții de degradare. Prin hidroliza ulterioră se pun în libertate grupele funcționale inițiale.

Clorura de acetil este folosită și la identificarea și dozarea atomilor de hidrogen activ din grupele —OH, —NH_2, —SH în urma acetilării.



10.8.5. Reprezentanți

Clorura acidului formic, clorura de formil, HCOCl, fiind instabilă nu se poate obține prin metodele obișnuite. În schimb fluorura de formil, HCOF, este izolabilă.

Clorura acidului acetic, clorura de acetil, CH_3COCl, este un lichid (Tab. 25) cu miros înțepător, solubil în acid acetic și hidrocarburi saturate (inerte).

TABELA 25

Halogenuri ale acizilor carboxilici

Clorura acidului	*Formula*	*T.f.*, °C
Florură de acetil	CH_3COF	20,5
Clorură de acetil	CH_3COCl	52
Bromură de acetil	CH_3COBr	76,7
Iodură de acetil	CH_3COI	108
Clorură de propionil	$CH_3—CH_2—COCl$	80
Clorură de butiroil	$CH_3—CH_2—CH_2—COCl$	102
Clorură de *n*-valeroil	$CH_3—(CH_2)_3—COCl$	128
Clorură de *n*-capronoil	$CH_3—(CH_2)_4—COCl$	153
Clorură de stearoil	$CH_3—(CH_2)_{16}$ COCl	215/15 mm Hg
Clorură de benzoil	$C_6H_5—COCl$	197,2

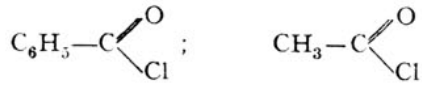
Se obține din acid acetic și pentaclorură de fosfor (pag. 282). Hidrolizează ușor transformîndu-se în acid acetic.

Clorura de acetil este folosită la acetilarea fenolilor și aminelor și la sinteza acetofenonei prin reacție F r i e d e l-C r a f t s.

Clorura acidului benzoic, clorura de benzoil, C_6H_5COCl, este un compus lichid (Tab. 25), nemiscibil cu apa, solubil în solvenți organici. Se obține prin tratarea acidului benzoic cu clorură de tionil sau prin hidroliza parțială, catalizată de acid sulfuric, a feniltriclormetanului.

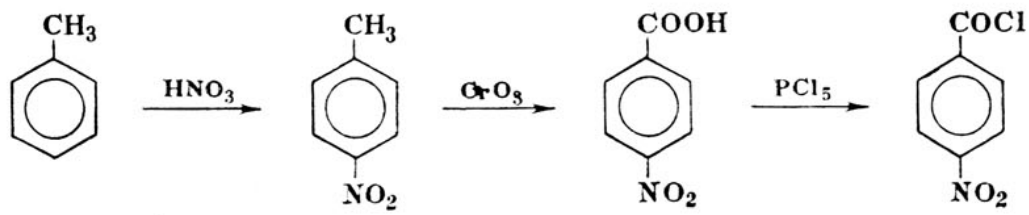
$$C_6H_5—CCl_3 + H_2O \longrightarrow C_6H_5—COCl + 2\ HCl$$

Prin hidroliză clorura de benzoil se transformă în acid benzoic. Hidroliza decurge mai puțin ușor decît în cazul clorurii de acetil unde radicalul metil avînd un efect $+I$ pronunțat determină polarizarea legăturii C—Cl.



Clorura de benzoil este folosită la benzoilarea aminelor alcoolilor și fenolilor. De asemenea, este folosită la obținerea de esteri prin tratarea cu fenoxizi alcalini, reacția decurgînd cu viteză mai mare decît cu fenolii. Cu compușii aromatici formează cetone în prezența catalizatorilor F r i e d e l-C r a f t s.

Clorura de *p*-nitrobenzoil, $O_2N—C_6H_4—COCl$, este un compus solid (*T.t.* 72°C) ce se poate obține prin oxidarea *p*-nitrotoluenului la acid *p*-nitrobenzoic și tratarea acestuia cu pentaclorură de fosfor



Acest compus este folosit la dozarea fenolilor și alcoolilor sub formă de esteri, care sînt cristalini.

10.9. ANHIDRIDELE ACIZILOR CARBOXILICI

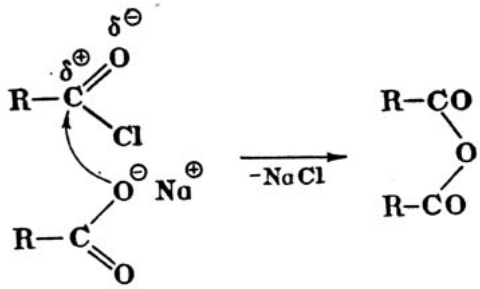
10.9.1. Nomenclatură

Acești derivați ai acizilor carboxilici pot fi considerați ca provenind prin eliminarea unei molecule de apă între două grupe carboxil ale aceluiași acid sau ale acizilor diferiți (anhidride mixte). De aceea, denumirea lor derivă de la numele acizilor corespunzători. De exemplu, anhidrida acidului acetic sau anhidridă acetică, anhidrida acidului benzoic sau anhidridă benzoică etc.

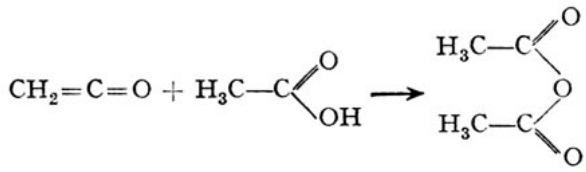
10.9.2. Metode de obținere

Anhidridele acizilor carboxilici se obțin mai greu prin deshidratarea acizilor decît prin metode de sinteză.

1) Reacția clorurilor acizilor cu sărurile alcaline ale acizilor respectivi.



2) Condensarea cetenelor cu acizi.



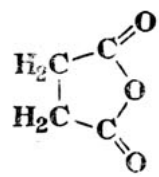
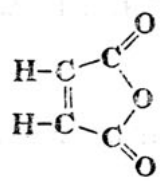
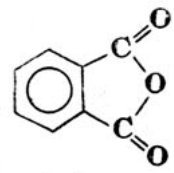
Folosind diferiți acizi se obțin anhidride mixte. Acestea la distilare însă se pot disproporționa dînd anhidridă acetică și o a doua anhidridă $(R—CO)_2O$.

10.9.3. Proprietăți fizice

Anhidridele acizilor cu catenă normală pînă la C_{12} sînt lichide, cu miros neplăcut.

TABELA 26

Constante fizice ale unor anhidride ale acizilor

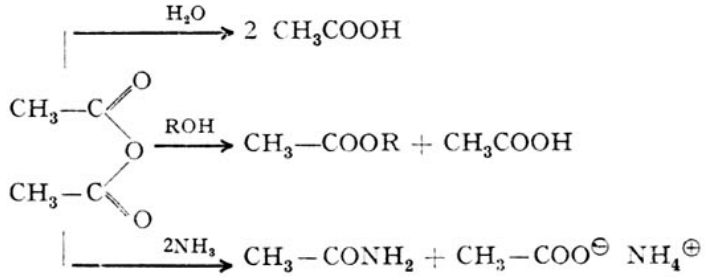
Anhidridă	*Formula moleculară*	*T.t.*, °C	*T.f.*, °C	d_4^{20}
Acetică	$(CH_3CO)_2O$	— 73,1	140	$1{,}087^{15}$
Succinică		120	261	1,503
Maleică		52,6	202	$1{,}300^{64}$
Ftalică		130,8	284,5	$1{,}527^{4}$

Anhidridele acizilor superiori sînt solide, fără miros. Cu toate că masa lor moleculară este aproape dublă față de a acizilor de la care derivă temperaturile de fierbere sînt numai cu puțin mai ridicate decît ale acestora. Temperaturile de fierbere ale anhidridelor sînt mai ridicate decît ale esterilor corespunzători (tab. 26).

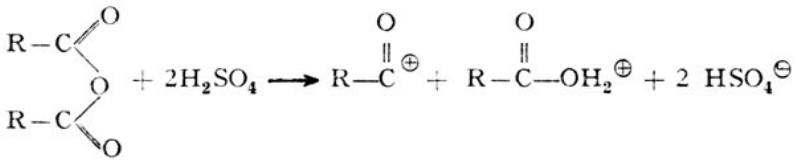
10.9.4. Proprietăți chimice

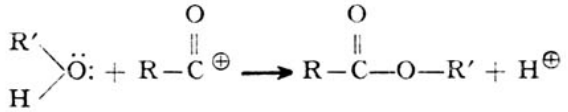
La tratarea cu apă anhidridele acizilor regenerează mai greu acizii decît clorurile acizilor dar hidrolizează mai ușor decît esterii.

Cu alcooli, fenoli, amoniac și amine, anhidridele acizilor reacționează mai puțin energic decît clorurile acizilor.

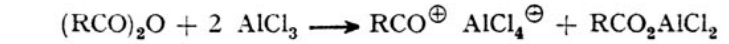


Reacția de acilare a alcoolilor sau fenolilor este catalizată de acizi sau baze. În prezența acidului sulfuric concentrat are loc formarea intermediară a unui cation aciliu, $R-\overset{\oplus}{C}O$





Acilarea hidrocarburilor aromatice se poate realiza pe lîngă clorurile acizilor (pag. 136) și cu anhidridele lor tot în prezența clorurii de aluminiu. Și în acest caz se formează intermediar un cation aciliu,



10.9.5. Reprezentanți

Anhidrida acetică, $(CH_3CO)_2O$, rezultă industrial la oxidarea acetaldehidei cu aer. De asemenea se mai obține din acid acetic care este trecut prin piroliză în cetenă, iar aceasta după separarea apei, este supusă reacției cu acid acetic (pag. 286).

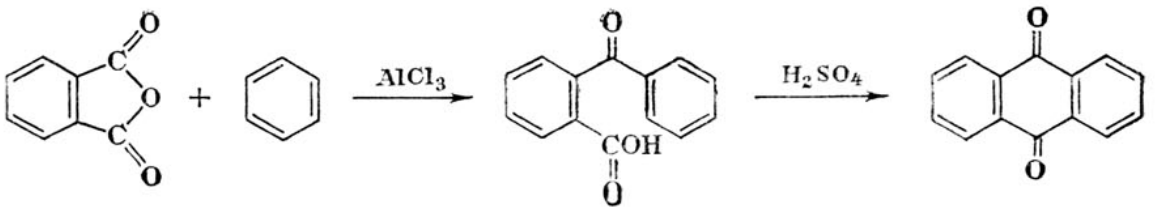
Anhidrida acetică este folosită ca agent de acetilare în industria medicamentelor, a parfumurilor și a acetatului de celuloză fiind preferată clorurii

de acetil, deoarece este mai puțin volatilă, se obține mai ușor și nu duce la formarea de acid clorhidric care este corosiv.

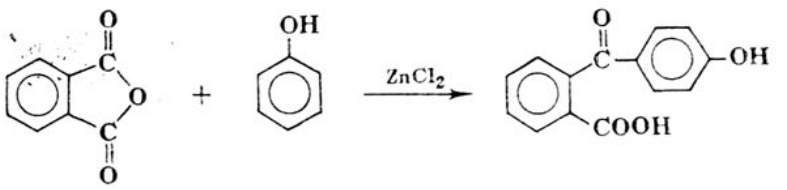
Anhidrida maleică, $C_2H_2(CO)_2O$, se obține prin oxidarea benzenului cu aer (pag. 141). Este folosită în sinteze dien (pag. 116) și la obținerea de rășini alchidice prin condensare cu glicoli sau alcooli polihidroxilici.

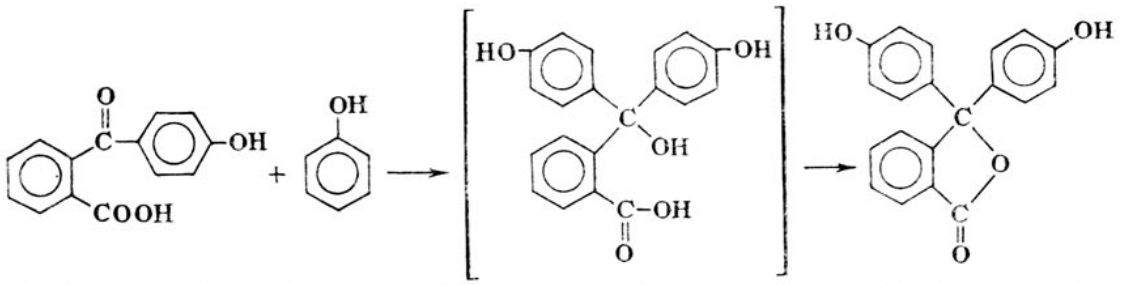
Anhidrida ftalică, $C_6H_4(CO_2)O$, se obține prin deshidratarea acidului ftalic la încălzire (pag. 278) sau oxidarea naftalinei ori *o*-xilenului (pag. 140).

În prezența clorurii de aluminiu, catalizator, anhidrida ftalică se condensează cu hidrocarburile aromatice cum este benzenul, cînd se formează acidul *benzofenon-o-carboxilic*, care la tratarea cu acid sulfuric se ciclizează formînd antrachinona



În prezența clorurii de zinc, datorită grupelor CO deosebit de reactive, anhidrida ftalică se condensează cu fenolul formînd fenolftaleină.





Folosind diferiți fenoli se obțin coloranți din clasele ftaleinelor și rodaminelor (pag. 565).

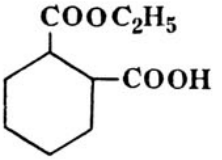
Anhidrida ftalică este folosită și la obținerea de rășini alchidice (pag. 293) și de esteri (dibutil și dioctil ftalat) întrebuințați ca plastifianți pentru produși macromoleculari (pag.). 293

10.10. ESTERI

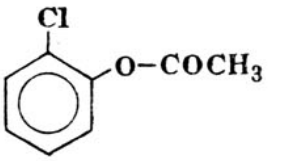
10.10.1. Nomenclatură

Esterii rezultînd prin eliminarea unei molecule de apă între un acid carboxilic și un alcool pot fi considerați ca „săruri" și de aceea pot fi denumiți ca de exemplu: acetat de etil, dimetilftalat etc. Ei pot fi denumiți și mai explicit ca, esterul etilic al acidului acetic, esterul metilic al acidului ftalic etc.

La monoesterii acizilor policarboxilici se desemnează grupa carboxil esterificată prin prefixul carbometoxi, carboetoxi etc., de exemplu:



Acid carboetoxiciclohexan-2-carboxilic



1-Clor-2-acetoxibenzen

Esterii unor alcooli sau fenoli pot fi denumiți cu ajutorul prefixului *aciloxi*, de exemplu: 1-Clor-2-acetoxibenzen.

10.10.2. Metode de obținere

1) Prin eliminarea de apă între acizi și alcooli (esterificare directă):

$$R{-}COOH + R'{-}OH \rightleftharpoons R{-}COOR' + H_2O$$

Reacția este reversibilă și *catalizată de acizi minerali*, iar viteza ei este sensibil influențată de temperatură.

$$\text{Constanta de echilibru } K = \frac{(R{-}COOR')(H_2O)}{(R{-}COOH)(R'{-}OH)}$$

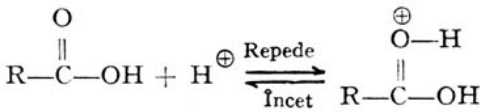
este dată de legea acțiunii maselor. Pentru deplasarea echilibrului în favoarea formării esterului se ia una din componentele inițiale ale reacției în exces sau se scoate din mediul de reacție, esterul, prin distilare pe măsură ce se formează (cînd este mai volatil decît acidul și alcoolul), sau apa prin distilare azeotropă cu benzen sau tetraclorură de carbon. Uneori se folosește pentru îndepărtarea apei dimetilacetonatul care reacționează cu apa cu formare de acetonă și metanol.

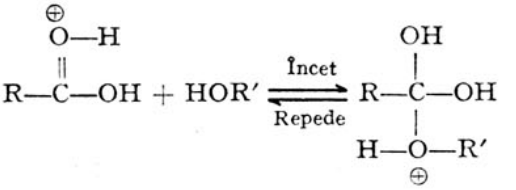
$$(CH_3)_2C(OCH_3)_2 + H_2O \longrightarrow (CH_3)_2CO + 2\ CH_3OH$$

Catalizatorii, acizi minerali, HCl sau H_2SO_4 sau cationiți (formă H^+) măresc viteza de atingere a echilibrului, care altfel, catalizată numai de acidul organic, este foarte mică.

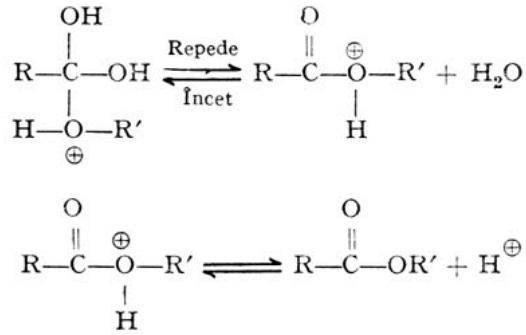
Studiile cinetice au arătat că reacția de esterificare decurge după următorul mecanism:

— într-un prim stadiu protonul (sau acidul L e w i s) atacă atomul de oxigen al grupei carbonil, polarizată, cu formarea ionului de oxoniu care reacționează apoi încet cu alcoolul;





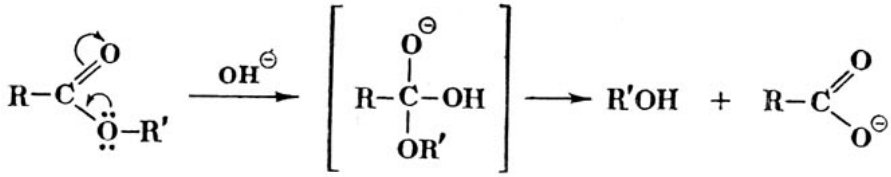
— are loc apoi îndepărtarea apei și a protonului cînd rezultă esterul.



Stadiul determinant al vitezei de reacție este atacul bimolecular al alcoolului asupra ionului de oxoniu.

Folosind alcooli cu oxigen marcat ^{18}O, s-a constatat că ^{18}O a fost regăsit în ester și nu în apa formată în reacție ceea ce dovedește că apa se formează din grupa hidroxil a acidului și protonul grupei hidroxil a alcoolului, și nu invers.

Saponificarea (hidroliza) esterilor trece prin aceleași etape în sens invers. Reacția de saponificare poate fi catalizată și de baze, după următorul mecanism:



Viteza reacției de esterificare depinde mai puțin de valoarea constantei de ionizare (care este slab influențată de structura acidului) și mai mult de factorul spațial. Astfel, pentru acidul trimetil acetic, care are o constantă de ionizare apropiată de a acidului acetic, viteza de esterificare este numai 0,037 față de viteza de esterificare a acidului acetic, luată egală cu unitatea.

$CH_3—COOH$	$CH_3—CH_2—COOH$	$(CH_3)_3C—COOH$	$(C_6H_5—CH_2)_3C—COOH$
1,00	0,84	0,037	0,0016

2) Prin adiția acizilor carboxilici la olefinele superioare în prezența acidului sulfuric sau a trifluorurii de bor, catalizatori.

$$R—COOH + R—CH=CH—R \longrightarrow R—COO—CHR—CH_2R$$

3) Prin adiția alcoolilor sau fenolilor la cetene (pag. 250).

4) Prin reacția clorurilor acizilor sau a anhidridelor acizilor carboxilici cu alcooli sau fenoli (pag. 284 și pag. 287).

5) Prin reacția halogenurilor de alchil cu săruri de argint anhidre folosită în cazurile cînd esterificarea directă în prezența acizilor minerali decurge cu viteză mică sau nu se produce.

$$R—COOAg + XR' \longrightarrow RCOOR' + AgX$$

6) Prin reacția acizilor cu diazoderivați alifatici mai ales cu diazometan (pag. 371).

$$R—COOH + CH_2=N_2 \longrightarrow R—COOCH_3 + N_2$$

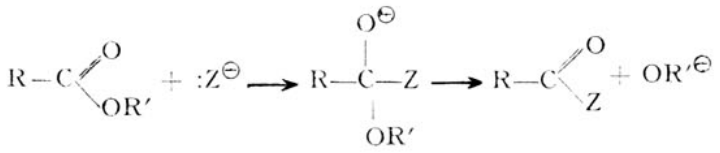
10.10.3. Proprietăți fizice

Esterii acizilor monocarboxilici inferiori sînt lichide cu miros plăcut, insolubile în apă dar solubile în solvenți organici. Moleculele esterilor nefiind asociate, temperaturile lor de fierbere sînt mai scăzute decît ale acizilor și la unii dintre ei chiar decît ale alcoolilor din care provin. De exemplu, acetatul de etil are *T.f.* 78°C (acidul acetic 118°C, iar alcoolul etilic 78,32°C).

Esterii acizilor monocarboxilici superiori cu alcoolii grași asînt solizi și poartă numele de ceruri.

10.10.4. Proprietăți chimice

1) Esterii suferă reacții de substituție nucleofilă caracteristice pentru derivații funcționali ai acizilor carboxilici. Atacul are loc la atomul de carbon carbonilic, deficitar în electroni și are ca rezultat înlocuirea grupei —OR' cu grupele —$OH^{\ominus}$, —$OR'^{\ominus}$ sau —NH_2 (notate cu *Z*):



Astfel, moleculele esterilor se pot scinda sub acțiunea apei, hidroxizilor alcalini sau a amoniacului cu formarea de acizi, săruri sau amide.

Hidroliza esterilor (saponificarea) în mediu acid este o reacție de echilibru, dar în mediu bazic ea este o reacție totală (pag. 294).

Esterii reacționează nu numai cu amoniacul, dar și cu aminele dînd amide, cu hidrazina dînd hidrazide și cu hidroxilamina dînd acizi hidroxamici.

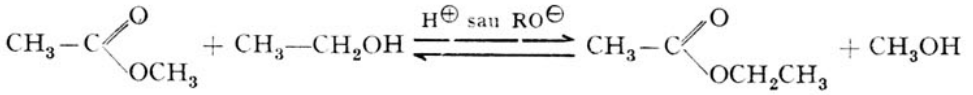
$$R—COOR' + NH_3 \rightleftharpoons R—CONH_2 + R'OH$$

2) Hidracizii tari descompun esterii cu formare de acizi carboxilici și halogenuri de alchil.

$$R—COOCH_3 + HI \longrightarrow R—COOH + CH_3I$$

Pe această reacție se bazează metoda de dozare a grupelor metoxil și etoxil (*metoda Zeisel*).

3) Încălzirea esterilor cu alcooli în prezența acizilor sau alcooxizilor catalizatori, produce o transesterificare, (interesterificare) de exemplu:



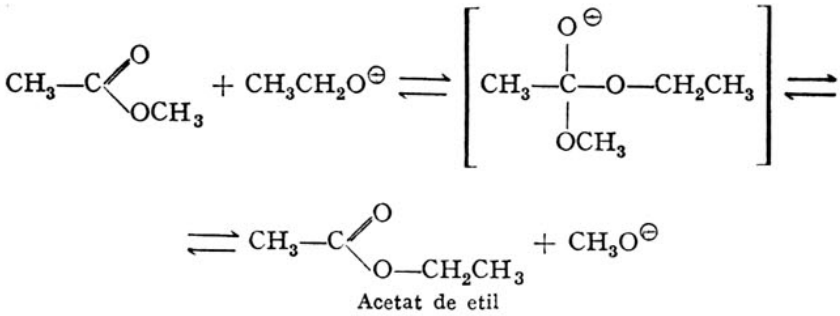
Interesterificarea catalizată de acizi este analoagă cu esterificarea și hidroliza catalizată de acizi.

Pentru interesterificarea în mediu bazic se folosesc alcooxizi și nu hidroxizi (ca pentru hidroliză).

Rol de catalizator poate avea oricare din alcooxizi întrucît între ei se stabilește repede un echilibru:

$$CH_3CH_2O^{\ominus} + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3O^{\ominus} + CH_3CH_2OH$$

Mecanismul interesterificării catalizată de alcooxizi este de exemplu următorul:



Acetat de etil

4) Esterii sînt hidrogenați la alcoolii corespunzători (mai ușor decît acizii) folosind hidrura de litiu și aluminiu, sodiu metalic și alcool sau hidrogen molecular în prezență de catalizatori (cupru-crom).

Față de agenții oxidanți, esterii sînt rezistenți și de aceea se pot proteja prin esterificare grupele hidroxil ale alcoolilor și fenolilor în reacții de oxidare sau nitrare.

10.10.5. Reprezentanți

Esterii acizilor monocarboxilici inferiori (tab. 27) ca *acetatul de etil, de butil* și *de amil,* obținuți prin esterificarea alcoolilor cu acid acetic sînt produse lichide ce se folosesc mai ales ca solvenți pentru lacuri de nitroceluloză.

TABELA 27

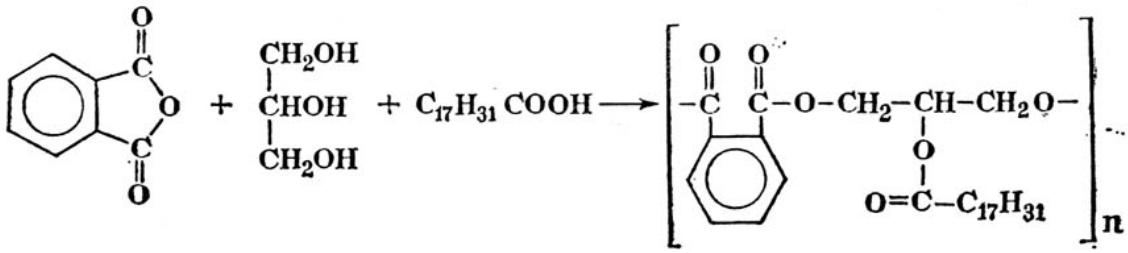
Constante fizice ale unor esteri

Denumirea	*Formula*	*T.t.*, °C	*T.f.*, °C	d_4^{20}
Formiat de metil	HCO_2CH_3	−99	31,5	0,974
Formiat de etil	$HCO_2C_2H_5$	−80,5	54,1	$0,911^{25}$
Formiat de propil	$HCO_2(CH_2)_2CH_3$	−92,9	81,2	0,906
Acetat de metil	$CH_3CO_2CH_3$	−98,7	57,5	0,928
Acetat de etil	$CH_3CO_2C_2H_5$	−83,7	77,06	0,900
Acetat de propil	$CH_3CO_2(CH_2)_2CH_3$	−95	101,6	0,887
Acetat de *n*-butil	$CH_3CO_2(CH_2)_3CH_3$	−76,8	126,5	$0,882^{18}$
Acetat de izoamil	$CH_3CO_2(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	−78,5	142	0,867
Benzoat de metil	$C_6H_5CO_2CH_3$	−12,5	199,5	$1,090^{16}$
Benzoat de etil	$C_6H_5CO_2C_2H_5$	−34	212,9	$1,049^{17,3}$
Benzoat de fenil	$C_6H_5CO_2C_6H_5$	71	314	$1,235^{31}$
Di-*n*-butilsebacat	$C_4H_9CO_2(CH_2)_8CO_2C_4H_9$	—	344...5	0,964
Di-*n*-butilftalat	$C_6H_4(CO_2C_4H_9)_2$	—	340	$1,050^{21,3}$

Unii esteri se folosesc *ca esențe de fructe* cum sînt *formiatul de etil,* cu miros de mere, *butiratul de etil,* cu miros de ananas, *butiratul de izoamil* cu miros de pere și *izovalerianatul de izoamil,* cu miros de mere. Alți esteri ca acetatul și propionatul de benzil cu miros de iasomie se folosesc în parfumerie.

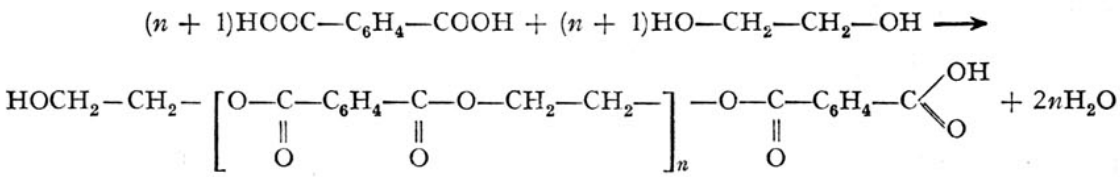
Esterii acizilor ftalic, adipic și sebacic ca *ftalatul de butil și ftalatul de octil* se folosesc ca plastifianți pentru produșii macromoleculari, cu deosebire pentru policlorura de vinil.

Poliesterii rezultă prin esterificarea unui acid dicarboxilic cu un alcool polihidroxilic. De exemplu *rășinile alchidice* (alchidalii) se obțin prin esterificarea glicolului sau glicerinei cu acid ftalic sau maleic. *Gliptalii* sînt rășini alchidice obținute prin condensarea acidului ftalic cu glicerina. Se obțin și rășini alchidice modificate, prin adăugarea în timpul procesului de condensare, a unor uleiuri sicative cînd rășina are structură tridimensională.



Rășinile alchidice modificate se folosesc la obținerea de lacuri și vopsele deosebit de rezistente.

Politereftalatul de etenă se poate obține prin esterificarea etilenglicolului cu acid tereftalic. Industrial se folosește interesterificarea tereftalatului de metil cu etilenglicol.



Politereftalatul de etenă este folosit la obținerea de fire și fibre sintetice (teron, la Iași).

10.10.5.1. Grăsimi

Grăsimile sînt amestecuri de esteri simpli sau micști ai glicerolului cu acizi grași saturați sau nesaturați (numiți în acest caz gliceride). Din grupa grăsimilor fac parte și esterii unor alcooli monohidroxilici aciclici sau ciclici, cu acizi grași*.

Grăsimile constituie substanțe de rezervă ale celulelor animale și vegetale. Ca și hidrații de carbon grăsimile sînt o sursă de energie pentru organisme. Plantele sintetizează grăsimile din amidon iar animalele le iau prin alimentație din plante sau le sintetizează din hidrați de carbon.

* În grăsimile naturale se găsesc alături de esteri și carotenoide, proteine, alcooli policiclici (steroli), fosfatide, glicozide, vitamine și acizi grași liberi.

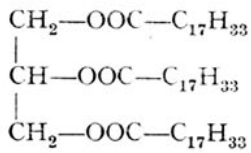
În constituția grăsimilor solide, care în general sînt de origină animală, intră întotdeauna acidul palmitic. În cantități mai mici se găsesc acizi: stearic, miristic, butiric, capronic, caprilic și caprinic. Acidul arahidic (tabela 20) este puțin răspîndit; se găsește în arahide.

În constituția grăsimilor lichide, care în general sînt de origine vegetală, intră acizi nesaturați ca acidul oleic, linolic și linolenic. În uleiul de ricin este prezent un hidroxiacid — acidul ricinoleic:

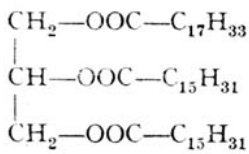
$$CH_3-(CH_2)_5-CHOH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7COOH.$$

Structura gliceridelor din grăsimi diferă în funcție de natura acizilor, care participă la formarea lor. Gliceridele simple ca glicerida acidului oleic, numită trioleină, sau glicerida acidului stearic, numită tristearină, sînt rar întîlnite. Frecvent gliceridele sînt mixte, fiind constituite din esteri a doi sau trei acizi.

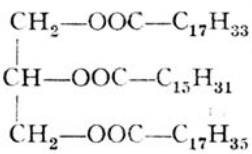
Cu doi acizi se pot forma, în funcție de poziția grupei hidroxil esterificate, mai multe gliceride mixte.



Trioleină
(gliceridă simplă)



Oleodipalmitină
(gliceridă mixtă)



Oleopalmitostearină
(gliceridă mixtă)

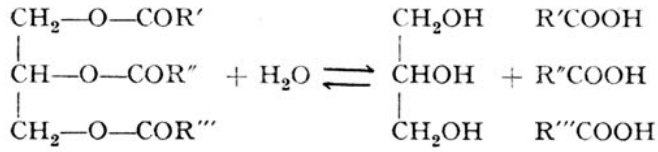
Proprietăți fizice. Grăsimile fiind amestecuri de gliceride mixte, nu au o temperatură fixă de topire ci se înmoaie la încălzire după care se topesc într-un interval de temperatură. De exemplu, untul de vacă se topește între 20 și 24°C, iar seul de vacă între 30—40°C. Temperaturile de solidificare nu coincid cu cele de topire, ci sînt mai coborîte. Grăsimile se caracterizează prin temperatura de solidificare, care se poate determina mai exact.

Unele gliceride au două temperaturi de topire. De exemplu, tripalmitina se topește la 45°C, iar prin continuarea încălzirii se solidifică și se topește din nou la 65°C, datorită posibilității de a exista în două forme cristaline polimorfe. Frecvent gliceridele solide sînt denumite grăsimi, iar cele lichide uleiuri.

Grăsimile sînt insolubile în apă cu care formează emulsii. Sînt solubile în solvenți organici ca hidrocarburi, compuși halogenați, eteri, alcooli etc.

Proprietăți chimice. Gliceridele posedă proprietățile chimice generale ale esterilor.

1) Reacția de hidroliză se poate realiza chimic sub acțiunea catalizatorilor acizi (HCl, H_2SO_4 etc), la încălzire cu vapori de apă sau sub acțiunea enzimelor specifice numite *lipaze*.



Hidroliza gliceridelor în prezența alcaliilor (NaOH, KOH) conduce la glicerol și sărurile acizilor grași numite *săpunuri*. Reacția de *saponificare* cunoscută din timpuri foarte vechi se aplică și astăzi pentru formarea săpunurilor, care au valoare deosebită economică și socială.

2) Grăsimile provenite de la acizi graşi nesaturaţi adiţionează halogeni, brom sau iod şi se pot hidrogena catalitic.

Prin *hidrogenarea grăsimilor lichide* (a uleiurilor), care provin din acizi nesaturaţi, se obţin grăsimi solide ca urmare a transformării radicalilor acizi nesaturaţi în radicali acizi saturaţi. Hidrogenarea se realizează la 150—200°C şi 2—15 at în prezenţa catalizatorului de nichel, platină sau paladiu (de care se separă la sfîrşitul reacţiei prin filtrare). *Margarina se obţine prin hidrogenarea uleiurilor vegetale şi emulsionarea grăsimii rezultate în lapte.*

3) În contact cu aerul şi în prezenţa luminii grăsimile suferă complicate procese de degradare oxidativă care au drept consecinţă apariţia mirosului şi a gustului neplăcut, (datorat acizilor volatili, aldehidelor şi cetonelor) ca şi creşterea aciditătii libere.

Degradarea grăsimilor prezintă următoarele faze; hidroliza, rîncezirea, polimerizarea.

Hidroliza, cu formarea acizilor graşi liberi şi glicerol, care are drept consecinţă apariţia unui gust specific. Reacţia este favorizată de prezenţa acizilor sau a enzimelor şi de creşterea temperaturii.

Rîncezirea, care constă în autooxidarea acizilor graşi nesaturaţi cu formare de cetone, aldehide şi acizi cu mase moleculare mai mici cu gust şi miros neplăcut.

Oxidarea se produce la dubla legătură. Se formează la început compuşi peroxidici care se descompun apoi cu ruperea legăturilor C—C în locul unde a existat dubla legătură. Rezultă astfel aldehide şi acizi:

$$\ldots -(CH_2)_n-CH=CH-(CH_2)_n- \ldots + O_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \ldots -(CH_2)_n-CH(-O-O-)CH-(CH_2)_n- \ldots \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \ldots -(CH_2)-\underset{\underset{O}{\|}}{CH} + \underset{\underset{O}{\|}}{HC}-(CH_2)_n- \ldots$$

Diferite microorganisme transformă acizii graşi şi în alţi compuşi cum sînt cetonele.

Polimerizarea care constă în legarea unui atom de oxigen între doi atomi de carbon interesaţi în duble legături făcînd parte din două molecule de acid gras diferite.

Uleiurile cu conţinut mare de acizi graşi cu două şi trei duble legături, linolic şi linolenic, întinse în strat subţire, în contact cu aerul, formează după cîtva timp o peliculă solidă, rezistentă şi insolubilă în solvenţi organici. Procesul este numit *sicativare* şi constă în reacţii ce decurg prin radicali liberi de oxidare şi polimerizare. Procesul de sicativare (uscare) poate fi accelerat prin adăugarea de săruri ale acizilor carboxilici superiori de cobalt, mangan sau plumb, catalizatori, numite *sicativi*.

În procesul sicativării, un rol important are oxigenul din atmosferă. Uleiul de in, de exemplu, absoarbe o cantitate de oxigen egală cu 40% din valoarea masei sale adică circa 8 atomi de oxigen, pentru fiecare moleculă de acid cu C_{18}, din care 4—5 atomi rămîn în film (macromolecular), iar restul se îndepărtează ca H_2O, CO_2, aldehide şi acizi inferiori (volatili).

Procesul sicativării are loc la formarea peliculelor de vopsea "pe bază de ulei", folosite la acoperirea obiectelor din metal sau lemn.

Degradarea grăsimilor poate fi prevenită sau întîrziată printr-o prelucrare atentă (îndepărtarea apei, a compușilor cu azot și a enzimelor), depozitare în condiții corespunzătoare (în absența luminii și a oxigenului, la rece) și adăugarea de antioxidanți. Uleiurile vegetale conținînd antioxidanți naturali (tocoferolii) se conservă mai bine decît grăsimile animale.

Dintre substanțele alimentare (proteine, grăsimi și zaharuri), grăsimile posedă energia cea mai ridicată. Oxidarea în organism a 1 g de grăsime degajă 9,4 kcal, în timp ce 1 g de proteine produce 4 kcal, iar 1 g de zaharuri 4,2 kcal.

Grăsimile sînt caracterizate chimic folosind *indicele de aciditate, indicele de saponificare* și *indicele de iod.*

Indicele de aciditate reprezintă numărul de miligrame de hidroxid de potasiu necesar neutralizării acizilor liberi dintr-un gram de grăsime.

Pentru determinarea indicelui de aciditate se iau aproximativ 5 g de grăsime (care se cîntărește apoi exact) și se dizolvă în etanol (sau în amestec de etanol și benzen, 1:1) în prealabil neutralizat în prezență de fenolftaleină. Se titrează soluția obținută cu o soluție alcoolică de hidroxid de potasiu 0,1 *n* în prezență de fenolftaleină. Indicele de aciditate se calculează din relația:

$$I = \frac{5{,}61\,V}{g},$$

în care: V este volumul de soluție de KOH 0,1 *n* folosit la titrare; g — greutatea probei în grame; 5,61 — cantitatea de KOH din 1 ml soluție 0,1 *n*.

Acizii liberi se formează în timpul prelucrării sau în timpul conservării grăsimilor.

Indicele de saponificare reprezintă numărul de miligrame de hidroxid de potasiu ce se consumă la saponificarea a 1 g de grăsime, în urma fierberii acesteia cu un exces de soluție alcoolică de hidroxid de potasiu.

Proba de grăsime (2 g) se încălzește la reflux cu 25 ml soluție alcoolică de hidroxid de potasiu 0,5 *n* pînă dispar bulele de grăsime de pe suprafața lichidului (30—60 minute). După diluarea probei cu apă fierbinte se titrează cu acid clorhidric 0,5 *n* în prezență de fenolftaleină. În aceleași condiții se titrează o probă martor (fără proba de grăsime).

Indicele de saponificare se calculează din relația

$$I_s = \frac{28{,}05\,(V_1 - V_2)}{g},$$

în care: V_1 este volumul de soluție 0,5 *n* de acid clorhidric folosit la titrarea probei martor; V_2 — volumul de soluție 0,5 *n* de acid clorhidric folosit la titrarea probei de grăsime; g — greutatea probei de grăsime; 28,05 — cantitatea de hidroxid de potasiu, în mg corespunzătoare la 1 ml soluție 0,5 *n* de acid clorhidric.

Grăsimile conținînd un procent ridicat de acizi cu C_{18} au indicii de saponificare apropiați de 180. (Trioleina are $I_s = 192$). Grăsimile provenite din acizi cu mase moleculare mici au indici de saponificare mari. (De exemplu, untul are $I_s \sim 192$). Grăsimile provenite din acizi cu mase moleculare mari au indici de saponificare mici. (Uleiul de rapiță are $I_s \sim 172$).

Indicele de iod reprezintă numărul de grame de halogeni, exprimat în iod, care se poate fixa de către 100 g de grăsime.

Pentru determinarea indicelui de iod, se cîntăresc exact 0,80 g grăsime solidă, 0,30 g ulei nesicativ sau 0,15 g ulei sicativ într-un flacon de 300 ml cu dop rodat. Se dizolvă proba în 20 ml cloroform, se adaugă dintr-o biuretă 25 ml monobromură de iod 0,2 *n*, se astupă flaconul şi se agită intermitent, timp de 15 minute. Se adaugă 1,5 g iodură de potasiu, care se dizolvă sub agitare şi se titrează cu tiosulfat de sodiu 0,1 *n* pînă la decolorarea stratului apos. În acelaşi timp şi în aceleaşi condiţii se execută o probă martor.

1 ml tiosulfat de sodiu 0,1 *n* corespunde la 0,1269 g iod.

Soluţia de monobromură de iod 0,2 *n* se obţine prin dizolvarea a 12,70 g iod şi 800 g brom în acid acetic glacial într-un balon cotat de 1 000 ml şi aducerea la semn.

Indicele de iod se calculează din relaţia:

$$I_i = \frac{0{,}01269\,(V_1 - V_2)}{g} \cdot 100,$$

în care: V_1 este volumul soluţiei de tiosulfat de sodiu 0,1 *n* în ml folosit la titrarea probei martor; V_2 — volumul soluţiei 0,1 *n* de tiosulfat de sodiu folosit la titrarea probei de grăsime; g — greutatea probei de grăsime.

Adiţia iodului la dublele legături nu are loc cantitativ din care cauză indicele de iod are numai o valoare convenţională. În paralel cu reacţiile de adiţie pot avea loc şi unele reacţii de substituţie a iodului.

Indicele de iod poate indica gradul de impuritate al grăsimilor cu constituţie cunoscută. De asemenea, poate indica calitatea uleiurilor sicative, care au indici de iod de peste 130. De exemplu, uleiurile şi grăsimile frecvent folosite în industrie au următorii indici de iod:

Seu de vacă	35—40
Untură de porc	48—64
Ulei de măsline	77—91
Ulei de bumbac	104—116
Ulei de floarea-soarelui	129—136
Ulei de cînepă	145—162
Ulei de in	175—201

În tehnica farmaceutică unele grăsimi sînt folosite ca bază pentru unguente (ca untura de porc) şi la prepararea linimentelor (ca uleiul de floarea soarelui). Unele grăsimi se folosesc ca solvenţi pentru compuşii medicamentoşi.

10.10.5.2. Fosfatide

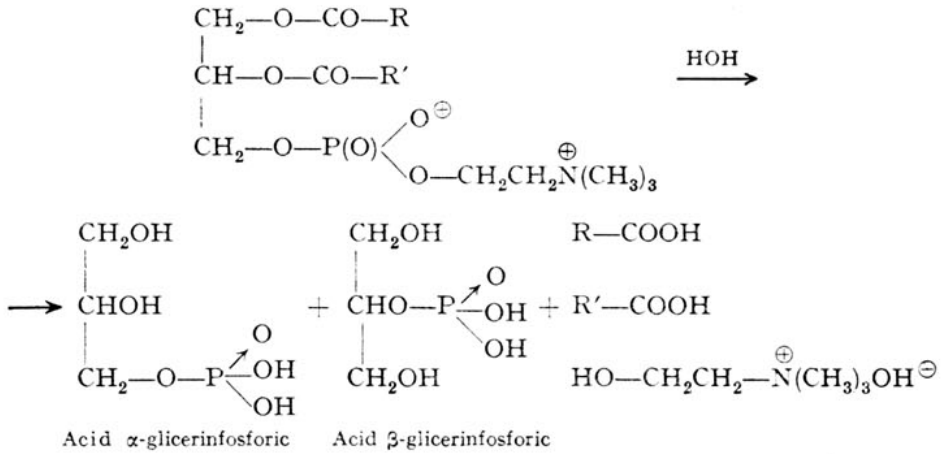
Lipidele care la hidroliză pun în libertate pe lîngă acizi graşi şi glicerină, şi un aminoalcool şi acid fosforic, sînt numite *fosfatide*. Cînd aminoalcoolul este colina, fosfatidele se numesc *lecitine*, iar cînd aminoalcoolul este colamina (sau uneori înlocuită de un aminoacid serina, care prin decarboxilare trece în colamină) se numesc *cefaline*.

$HOCH_2CH_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3HO^{\ominus}$ — Colină

$HOCH_2CH_2NH_2$ — Colamină (Etanolamină)

$HOCH_2CH(NH_2)COOH$ — Serină

Prin tratare cu hidroxid de bariu fosfatidele hidrolizează parțial cu formare de acid α-glicerinfosforic, acid β-glicerinfosforic (prin transformarea izomerului α), acizi grași (care există și în grăsimi) și aminoalcooli, de exemplu:



Acid α-glicerinfosforic Acid β-glicerinfosforic

Fosfatidele sînt produse solide, higroscopice, răspîndite în organismele vegetale și animale. Ele joacă rol în transportul grăsimilor în organismul animal și în transmiterea influxului nervos.

10.10.5.3. **Ceruri**

Cerurile pot fi de proveniență vegetală, (cele mai multe), animală sau minerală. Deși sînt esteri ai acizilor grași cu alcooli monohidroxilici primari superiori, ele se aseamănă cu gliceridele solide.

Cerurile sînt un amestec de esteri care conțin însă și acizi liberi, alcooli liberi și alcani. Foarte adesea, cerurile se găsesc alături de grăsimi.

Dintre cerurile cunoscute importanță pentru tehnică au următoarele:

Ceara de albine care este un amestec de esteri (proveniți din acizi și alcooli cu C_{12}-C_{34}), de acizi, de alcooli cu un număr par de atomi de carbon și de hidrocarburi aciclice saturate (cu C_{25}-C_{31}) cu număr impar de atomi de carbon.

La încălzire, ceara de albine se înmoaie apoi se topește la 64°C. Este insolubilă în apă și alcool la temperatura camerei, dar se dizolvă în solvenți organici mai ales dacă se ridică temperatura. Se folosește la obținerea fagurilor artificiali, în cosmetică, în tehnica farmaceutică la mărirea consistenței unguentelor și în amestec cu stearină la fabricarea lumînărilor.

Lanolina, extrasă din lîna de oaie cu dizolvanți sau prin spălare cu săpun, este un amestec de esteri, formați din acizi cu structuri variate, (liniari și ramificați) cu C_9-C_{31}, de alcooli primari, secundari și din clasa (steroidelor) și de acizi liberi. Este folosită în cosmetică și în industria farmaceutică ca ingredient de bază pentru unguente.

Spermacetul (spermanțetul) se separă din uleiul extras dintr-un mamifer marin, cașalotul. În compoziția sa predomină esterul acidului palmitic $C_{15}H_{31}COOH$ cu alcoolul cetilic ($C_{15}H_{31}CH_2OH$). Este alb, opac, sidefos

cu temperatura de topire de circa 45°C. Este folosit în cosmetică și în industria farmaceutică.

Ceara montană, extrasă din anumiți cărbuni bruni, cu benzen sau etanol-benzen, este și ea un amestec de esteri ai acizilor grași superiori (C_{30}—C_{34}) și ai alcoolilor cu (C_{26}-C_{36}) cu acizi și alcooli superiori. Este o masă albă sau galben-neagră, cînd nu este rafinată, ce se topește la 76°C și se utilizează ca material electroizolant, la impregnarea hîrtiei, a țesăturilor etc.

10.11. SĂPUNURI

Sărurile metalice ale acizilor grași superiori (cu peste 7 atomi de carbon) sînt numite *săpunuri*. Sărurile de sodiu și potasiu, solubile în apă sînt importante pentru proprietățile lor de spălare. Sărurile de calciu și magneziu, insolubile în apă se formează în timpul determinării durității apei (cu săpunuri de potasiu). Sărurile de aluminiu, calciu și magneziu sînt folosite la obținerea unsorilor consistente prin amestecare cu uleiuri minerale de uns.

Săpunurile se obțin prin saponificarea grăsimilor sau a uleiurilor prin fierbere cu hidroxizi alcalini sau prin neutralizarea acizilor grași (sintetici, pag. 257) ori a acizilor naftenici extrași din produsele petroliere.

Separarea săpunului de apă se realizează prin adăugarea de clorură de sodiu în mediu de reacție, care mărește densitatea mediului apos și prin prezența ionului comun ($Na^{\oplus}$) reduce ionizarea săpunului. Săpunul separat, cu un conținut de 60—65% acizi grași, numit *săpun miez* este folosit ca săpun de rufe. Prin uscarea sa pînă la 80—85% acizi grași și parfumare se obține săpunul de toaletă. La săpunurile medicinale se adaugă fenol, sulf, sublimat, gudroane etc.

Proprietățile săpunului depind de natura acidului gras și de natura metalului. Săpunurile acizilor nesaturați sînt moi și spumează bine cu apa în timp ce ale acizilor saturați sînt tari și spumează mai greu cu apa.

Săpunurile de sodiu au o consistență tare, cele de potasiu sînt moi.

Fiind sărurile unor acizi slabi cu baze tari, săpunurile hidrolizează în soluții diluate dînd acestora reacție bazică:

$$R—COONa + H_2O \longrightarrow R—COOH + Na^{\oplus} + OH^{\ominus}$$

Acidul pus în libertate formează o soluție coloidală.

În apele dure, o parte din săpunul de sodiu este transformat de ionii de calciu și magneziu în săpun de calciu și magneziu, insolubil, care nu spală. După ce ionii de calciu și de magneziu sînt legați, săpunul de sodiu (sau de potasiu) spală. Pentru a nu se consuma cantități mari de săpun, apele dure sînt, înainte de folosire la spălat, dedurizate, (cu sodă).

Molecula unui săpun care este constituită dintr-o grupă polară ($—COO^{\ominus}$) legată de un radical hidrocarbonat nepolar, are o structură *amfipatică*. Partea polară este hidrofilă, iar partea nepolară este liofilă. Avînd astfel de structură moleculele se aglomerează la suprafețele de separare dintre două faze (apoasă și uleioasă sau gaz) și modifică tensiunea superficială a lichidelor; de aceea, săpunurile și alți compuși cu comportare similară se numesc *agenți activi de suprafață*.

În afara utilizării lor la spălat săpunurile metalelor alcaline (cu deosebire cel de potasiu) sînt folosite ca antiseptice, de obicei în urma adăugării de fenoli (cum este clorofenul, pag. 237).

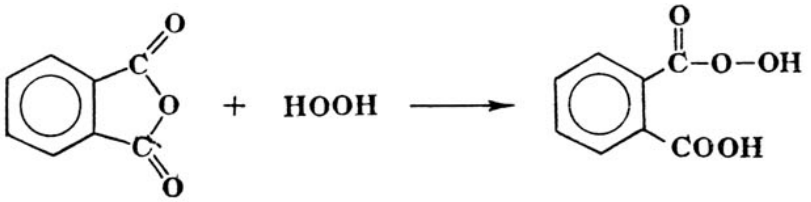
În tehnica farmaceutică săpunurile metalelor alcaline sînt folosite ca emulgatori și excipienți pentru unguente.

Săpunurile intră în compoziția unor insecticide folosite la tratarea plantelor, ele dînd stabilitate emulsiilor.

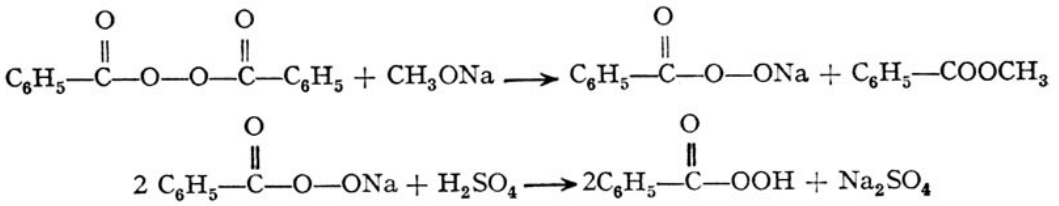
10.12. PERACIZI ȘI PEROXIZI DE ACIL

10.12.1. Peracizi

Prin autooxidarea unor aldehide rezultă *peracizi* (pag. 239). Oxidarea anhidridelor acizilor carboxilici cu apă oxigenată, în prezența hidroxizilor alcalini, conduce tot la peracizi.



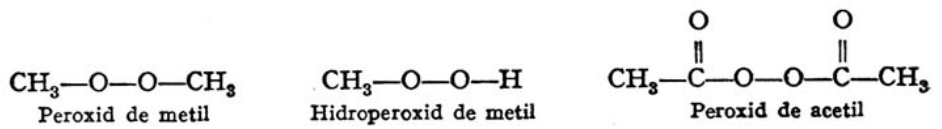
Peracizii se obțin prin reacția peroxizilor de acil cu metoxid de sodiu și acidulare.



Unii peracizi sînt lichizi ca *acidul peracetic* (T.t. 0,1°), iar alții sînt solizi ca *acidul perbenzoic* (T.t. 43°). Nu pot fi distilați deoarece la încălzire explodează. La rece se descompun lent cu degajare de oxigen; de aceea nu se izolează în stare pură, ci se folosesc imediat după obținere. Sînt oxidanți puternici, oxidînd de exemplu alchenele la epoxizi.

10.12.2. Peroxizi

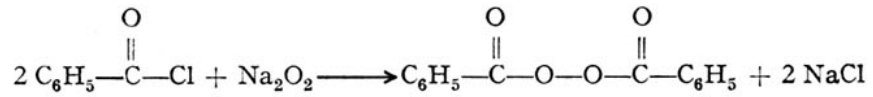
În molecula *peroxizilor* se găsesc doi atomi de oxigen legați între ei și în funcție de natura grupelor de care sînt legați prin celelalte valențe se disting peroxizi, hidroperoxizi și peroxizi de acil. De exemplu:



Peroxid de metil — Hidroperoxid de metil — Peroxid de acetil

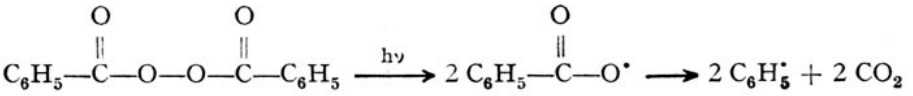
Peroxizii sînt compuși instabili (pag. 215); unii se descompun cu explozie. Sînt agenți oxidanți puternici.

Peroxizii de acil se obțin din reacția clorurilor acizilor cu peroxid de sodiu sau cu apă oxigenată și hidroxid de sodiu:



Peroxidul de acetil, $CH_3—COO—OOC—CH_3$, (*T.t.* 26,5°C), cu miros de ozon, este insolubil în apă dar solubil în solvenți organici; se descompune cu explozie. Se folosește ca oxidant sub formă de soluție 40% în acid acetic.

Peroxidul de benzoil $C_6H_5—COO—OOC—C_6H_5$, este compus cristalin, care în apropierea temperaturii de topire (103,5°C), se descompune cu explozie, în radicali liberi.



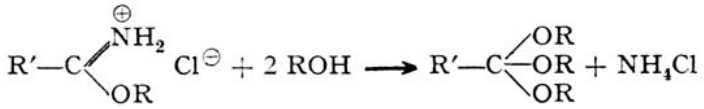
Descompunerea este provocată și de radiațiile ultraviolete. Se folosește ca inițiator al reacțiilor de polimerizare radicalică și ca agent de albire în industria textilă.

10.13. ORTOESTERI

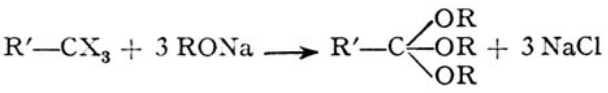
De la acizii ortocarbonici, $R—C(OH)_3$, care nu s-au putut obține, se cunosc esterii lor numiți *ortoesteri*.

Ortoesterii se pot obține prin următoarele metode principale.

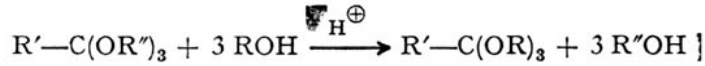
Prin alcooliza clorhidraților iminoeterilor *(reacția* P i n n e r):



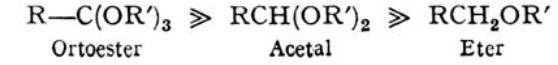
Prin reacția dintre un alcooxid alcalin și un derivat *gem*-trihalogenat (*metoda* W i l l i a m s o n):



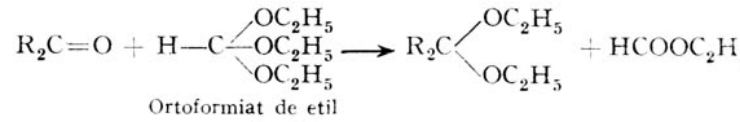
Prin transesterificarea dintre ortoesteri cu radicali alchil inferiori și alcooli cu masă moleculară mai mare, catalizată de acizi:



Ortoesterii sînt compuși lichizi, incolori, stabili la încălzire. În mediu acid hidrolizează ușor cu formarea acizilor carboxilici corespunzători. În mediu bazic sînt stabili ca și acetalii. Ușurința la hidroliză scade mult de la ortoesteri la acetali și eteri cu care se pot compara.

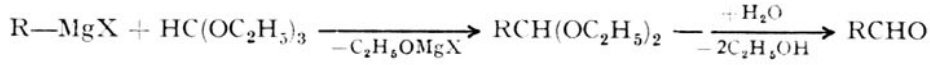


Ortoesterii se pot folosi la obținerea cetalilor (pag. 231) de exemplu:



Ortoformiat de etil

De asemenea, ortoformiatul de etil este folosit la obținerea aldehidelor:



10.14. AMIDE

10.14.1. Nomenclatură, clasificare, structură

Amidele sînt derivați ai acizilor carboxilici rezultați prin înlocuirea grupei —OH cu grupa —NH_2. Ele pot fi considerate, de asemenea, derivați acilați ai amoniacului.

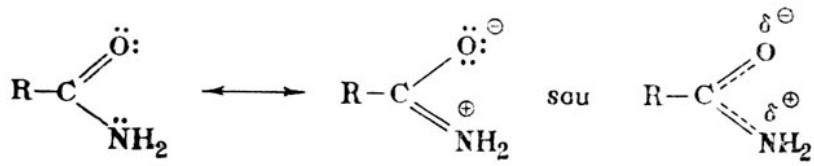
Denumirea lor se obține prin adăugarea sufixului amidă la rădăcina numelui acidului de la care derivă. De exemplu, formamidă, acetamidă, benzamidă. După numărul radicalilor acil legați de atomul de azot, se deosebesc amide primare, secundare și terțiare.

$RCONH_2$ $(RCO)_2NH$ și $(RCO)_3N$

Dintre acestea numai amidele primare și amidele secundare ciclice (imidele) au importanță practică.

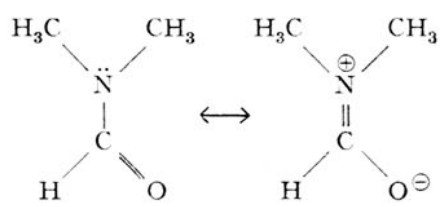
Amidele primare pot fi substituite la atomul de azot cu diferiți radicali.

În grupa funcțională amidă, are loc o conjugare internă p-π, ce poate fi reprezentată prin structurile limită.



Electronii neparticipanți ai azotului fiind mai mobili decît cei ai oxigenului și azotul avînd un caracter mai slab electronegativ este favorizată participarea celei de a doua structuri. De aceea, ordinul legăturii carbon—oxigen scade și crește ordinul legăturii carbon—azot.

Aceasta a fost dovedită cu ajutorul spectrometriei de *RMN*. De exemplu, cele două grupe metil ale dimetilformamidei dau două semnale separate la temperatura camerei datorită poziției diferite pe care o pot ocupa, în *cis* sau în *trans*, față de atomul de hidrogen.

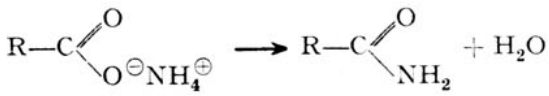


Dacă se ridică temperatura semnalele se apropie și în final se confundă datorită absorbției unei cantități suficiente de energie pentru trecerea barierei de rotire (în jurul legăturii carbon—azot).

10.14.2. Metode de obținere

1) Prin reacția amoniacului cu clorurile acizilor (pag. 284, anhidridele acizilor (287) sau esterii lor (pag. 291).

2) Prin încălzirea sărurilor de amoniu ale acizilor carboxilici, la circa 220°C.



3) Prin hidroliza parțială a nitrililor (pag. 308).

10.14.3. Proprietăți fizice

Amidele sînt compuși solizi cu excepția formamidei (*T.t.* 2°C) și N, N-dimetilformamidei $HCON(CH_3)_2$ (*T.t.*, —61°C). Uneori acizii lichizi sînt transformați în amide, solide, mai ușor de identificat și caracterizat. Temperaturile ridicate de fierbere sînt cauzate de asocierile moleculare prin punți de hidrogen intermoleculare între grupele NH și CO. Prin substituția atomilor de hidrogen cu grupe metil, legăturile de hidrogen NH ... O se împuținează sau dispar, temperaturile de fierbere scad, deși masele moleculare cresc. De exemplu:

$CH_3—CONH_2$,	$CH_3—CONHCH_3$	$CH_3—CON(CH_3)_2$
T.f. = 233°C	*T.f.* = 206°C	*T.f.* = 166°C

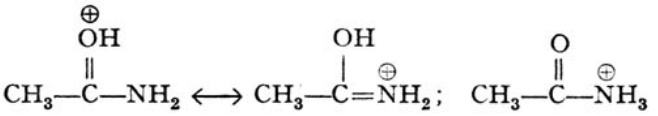
10.14.4. Caracterizări spectrale

Amidele absorb în trei regiuni ale spectrului de *IR:* 3 550—3 050 datorită ν_{N-H}, 1 700—1 470 datorită $\nu_{C=O}$ dar și vibrațiilor de deformație a legăturii N—H și 1 400—1 300 cm^{-1}, datorită unei vibrații de schelet mai puțin importante.

Banda din spectrele de *UV*, corespunzătoare tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$, din cromoforul C=O, este ca la acizi (pag. 260) și derivații lor funcționali deplasată hipsocrom (în comparație cu a aldehidelor și cetonelor) datorită conjugării p-π, în urma căreia ordinul legăturii carbon—oxigen scade (spre legătura σ, care absoarbe la lungimi de undă mici). Pentru amide λ_{max} = = 200 nm.

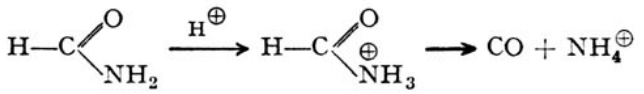
10.14.5. **Proprietăţi chimice**

Amidele sînt neutre, dar pot fixa protonul acizilor tari. S-a pus întrebarea dacă protonarea se face la azot sau la oxigen? De exemplu pentru acetamidă s-ar putea obţine.



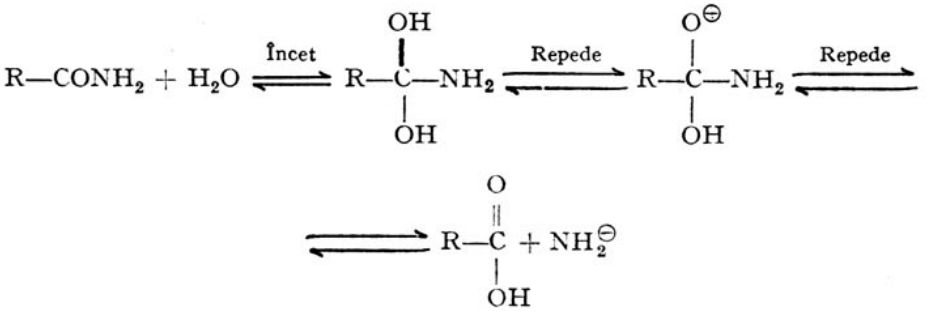
Sistemele hibride cu oxigenul protonat ar fi de aşteptat să fie mai stabile şi deci protonarea să se producă la oxigen. Într-adevăr titrarea potenţiometrică a amidelor cu acid cloric în acid acetic şi datele spectrometriei de *RMN* obţinute la amide în acid sulfuric concentrat indică protonarea oxigenului.

Decarbonilarea formamidei cu acid clorhidric însă pledează pentru protonarea la azot, în concentraţii minime, de echilibru:

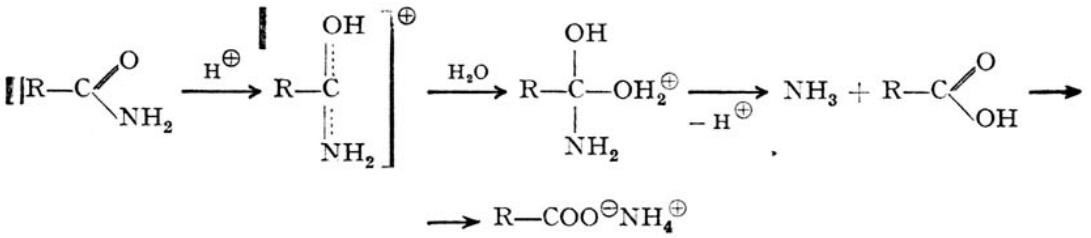


Viteza reacţiei de hidroliză a amidelor, catalizată de acizi sau baze, depinde atît de concentraţia amidelor cît şi a acizilor sau bazelor.

La *hidroliză în mediu bazic,* are loc schimbul de oxigen între amide şi apă. Mecanismul acestor reacţii, similar cu reacţia de esterificare, include formarea de compuşi intermediari simetrici:



La *hidroliza catalizată de acizi* nu are loc schimbul de oxigen. Reacţia decurge după un mecanism de substituţie nucleofilă în care grupa $—NH_2$ este înlocuită de grupa —OH. Are loc atacul apei asupra amidei protonate:



Amidele se pot obţine prin hidroliza nitrililor, dar reacţia poate avea loc şi invers: prin deshidratarea amidelor cu ajutorul pentaoxidului de fosfor

la încălzire, se pot obține nitrili. De exemplu, izobutiramida trece în izobutironitril:

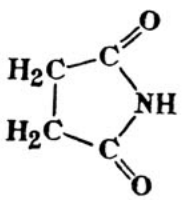
$$(CH_3)_2CH—CONH_2 \xrightarrow[9\ ore]{P_2O_5,\ 200°C} (CH_3)_2CH—CN + H_2O$$

Sub acțiunea hipocloritului sau hipobromitului de sodiu, amidele suferă *degradarea* H o f m a n n care constă în transformarea lor în amine primare cu un atom de carbon mai puțin în moleculă.

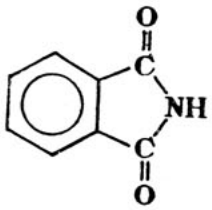
$$CH_3—CONH_2 \xrightarrow{OBr^{\ominus}} CH_3NH_2 + CO_3^{2\ominus}$$

Se poate înlocui astfel grupa —COOH (prin intermediul grupei —$CONH_2$) cu grupa —NH_2.

De la acizii dicarboxilici se pot obține diamide. Dacă grupele carboxil sînt situate în poziția 1,2 sau 1,3 rezultă imide cum sînt succinimida și ftalimida. Imidele se obțin ușor prin tratarea anhidridelor respective cu amoniac.

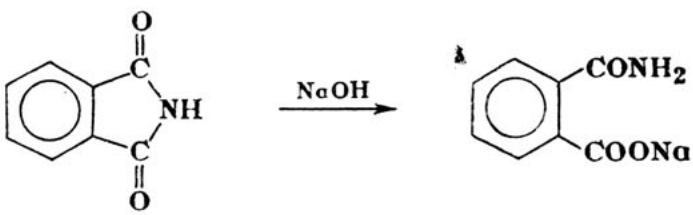


;



Atomul de hidrogen legat de atomul de azot imidic fiind foarte reactiv, poate fi înlocuit cu metale sau halogeni, cînd rezultă compuși ce se folosesc în sinteza organică. De exemplu, N-bromsuccinimida este folosită ca agent de bromurare.

Cu hidroxizii alcalini în soluție apoasă trec în urma hidrolizei în monoamidele acizilor dicarboxilici



10.14.6. Reprezentanți

Dimetilformamida, HCO—$N(CH_3)_2$, este un lichid incolor (*T.t.* — 61°C, *T.f.* 153°C) miscibil cu apa, etanolul, eterul etilic, dar și cu benzenul. Se obține prin reacția dimetilaminei cu formiatul de metil sau cu oxidul de carbon sub presiune în prezența metoxidului de sodiu catalizator. Datorită puterii sale mari de solvatare a compușilor polari este folosită ca solvent selectiv pentru purificarea acetilenei, butadienei și la filarea poliacrilonitrilului din soluție.

Poliamidele sînt produse macromoleculare în care grupa —CO—NH— alternează cu grupe —CH_2— în număr de cel puțin patru. Ele se obțin prin unul din procedeele:

— policondensarea acizilor dicarboxilici cu diamine, ca de exemplu, acidul adipic și hexametilendiamina cînd rezultă produsul numit nylon-66:

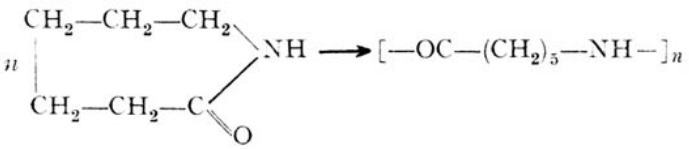
$$n H_2N—(CH_2)_6—NH_2 + n HOOC—(CH_2)_4—COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H—[—NH—(CH_2)_6—NH—OC—(CH_2)_4—CO—]_n—OH + (2n—1)H_2O$$

— policondensarea aminoacizilor, cum este acidul ε-aminocapronic:

$$n HOOC—(CH_2)_5—NH_2 \longrightarrow HO—[—OC—(CH_2)_5—NH—]_n—H + (n-1)H_2O$$

— polimerizarea lactamelor, cum este ε-caprolactama:

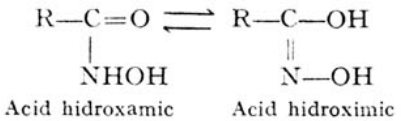


Produsul de polimerizare al ε-caprolactamei (ce se fabrică la noi în țară la Uzina de fire și fibre sintetice Săvinești) este același cu cel de policondensare al acidului ε-aminocapronic.

Din poliamide se obțin fire prin filare din topitură.

10.15. ACIZI HIDROXAMICI

Acizii hidroxamici sînt compuși ce derivă de la hidroxilamină prin înlocuirea unui atom de hidrogen de la atomul de azot cu un radical acil.

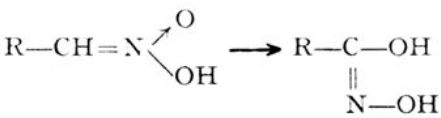


Ei prezintă tautomerie: forma ceto, cunoscută ca *formă hidroxamică* și forma enol cunoscută ca *formă hidroximică*. De fapt, nu se cunosc cele două forme tautomere din care cauză se folosește numai denumirea de acizi hidroxamici. Se cunosc însă derivați de la cele două grupe de acizi rezultați prin înlocuirea unui atom de hidrogen legat de azot (în acizii hidroxamici) sau a unui atom de hidrogen legat de oxigen (în acizii hidroximici). Derivații se numesc respectiv acizii hidroxamici și acizi hidroximici.

Acizii hidroxamici se obțin prin reacția anhidridelor, esterilor și amidelor acizilor carboxilici cu hidroxilamină:

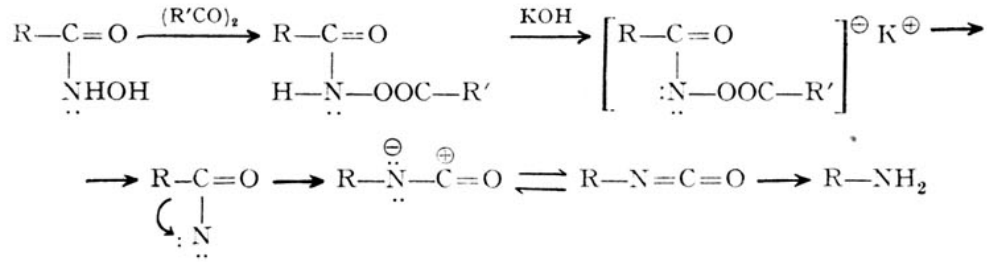
$$R—COOC_2H_5 + H_2NOH \longrightarrow R—CONHOH + C_2H_5OH$$

De asemenea, rezultă acizi hidroxamici la tratarea acinitroderivaților primari (pag. 350) cu acizi tari:



Acizii hidroxamici sînt compuși cristalizați solubili în apă. Sînt acizi slabi care hidrolizează sub influența acizilor minerali trecînd în acizi carboxilici și hidroxilamină.

Degradarea Losen. La încălzire sau tratare cu clorură de tionil sau alcalii, acizii hidroxamici și derivații lor suferă o degradare în urma căreia rezultă o amină primară. Se esterifică de exemplu, acidul hidroxamic și se trece esterul în sarea de potasiu instabilă care se descompune în acetat de potasiu și un compus intermediar; acesta din urmă suferă o transpoziție constînd în migrarea radicalului de la carbon la azot, cu formarea de izocianat, care prin hidroliză trece în amină.



10.16. HIDRAZIDELE ȘI AZIDELE ACIZILOR CARBOXILICI

Hidrazidele acizilor, R—CO—NH—NH_2, sînt derivați acilați ai hidrazinei. După natura grupei acil, hidrazidele pot fi alifatice, ciclice, saturate sau nesaturate și aromatice. Ele se obțin prin condensarea hidrazinei cu derivați funcționali ai acizilor carboxilici cum sînt esterii, anhihridele, clorurile acizilor (asemănător cu amidele pag. 303), de exemplu:

$$R—COOC_2H_5 + H_2N—NH_2 \longrightarrow R—CO—NH—NH_2 + C_2H_5—OH$$

Hidrazidele sînt compuși solizi, cristalizați, incolori sau slab galbeni, insolubili în apă, dar solubili în etanol. Au caracter bazic mai pronunțat decît amidele (pag. 304).

Prin tratare cu acid azotos hidrazidele se transformă în azidele acizilor după o *degradare* Curtius.

$$R—CO—NH—NH_2 + ONOH \xrightarrow[-H_2O]{} [R—CO—NH—N=NOH] \xrightarrow[-H_2O]{} R—CO—N=\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{\overset{\oplus}{N}}$$

Azidele se obțin de asemenea prin tratarea clorurilor acizilor cu azidă de sodiu.

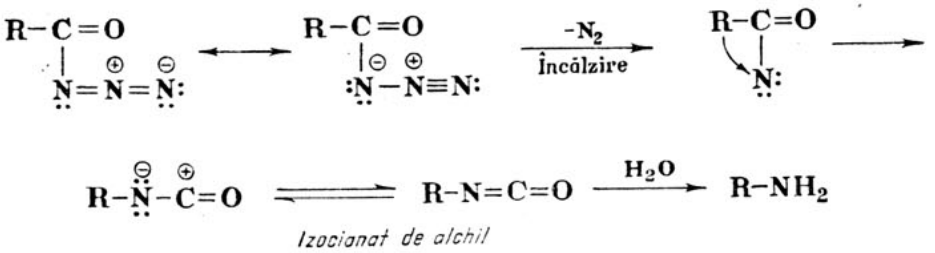
$$R—COCl + NaN_3 \longrightarrow \underset{\text{Acilazidă}}{R—CON_3} + NaCl$$

Sînt lichide uleioase, instabile din care cauză se folosesc în sinteze organice imediat după obținere. Hidrolizează ușor în medii acide sau bazice cu formarea acidului carboxilic corespunzător și a acidului azothidric. Totodată are loc și *degradarea* Curtius.

Amoniacul și aminele transformă azidele în amide.

$$R—CON_3 + H_2NR' \longrightarrow R—CONHR' + HN_3$$

Degradarea Curtius. Azidele suferă o transpoziție la izocianați asemănătoare degradării Hoffman a amidelor. În funcție de condițiile de realizare a reacției, rezultă fie produsul primar al transpoziției izocianatul, fie amine, uretani, uree substituită sau derivați acetilați.



Prin încălzire azidele pierd azot trecînd într-un intermediar, care similar ca în degradarea Losen suferă o transpoziție trecînd în izocianat de alchil, iar acesta prin hidroliză bazică sau acidă se transformă în amină.

Hidrazidele se folosesc la caracterizarea unor compuși organici sau ca medicamente (cum este hidrazida acidului izonicotinic, pag. 513).

10.17. NITRILI

10.17.1. Nomenclatură

Nitrilii R—C≡N pot fi considerați ca derivați ai acizilor carboxilici (în care trec prin hidroliză, pag. 310) sau ai acidului cianhidric.

Numele lor, folosit frecvent, se obține prin adăugarea sufixului nitril la rădăcina numelui acidului în care trec prin hidroliză urmat de vocala o; de exemplu, acetonitril, acrilonitril, benzonitril etc.

Considerîndu-i derivați ai acidului cianhidric nitrilii pot fi denumiți cianuri, ca de exemplu: cianură de metil (CH_3—CN), cianură de fenil (C_6H_5—CN).

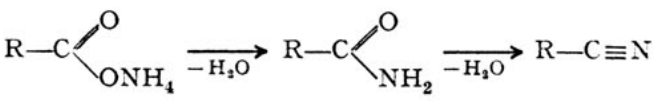
După sistemul IUPAC ei sînt denumiți prin adăugarea sufixului nitril la numele hidrocarburii de la care derivă, de exemplu etannitril (CH_3—CN).

10.17.2. Metode de obținere

1) Printr-o reacție S_N2 *între compușii halogenați alifatici și cianurile alcaline* în soluție de metanol (*sinteza* Kolbe).

$$R—X + CN^{\ominus} \longrightarrow R—CN + X^{\ominus}$$

2) Prin deshidratarea sărurilor de amoniu ale acizilor carboxilici sau a amidelor, cu ajutorul anhidridei fosforice, clorurii de zinc etc.



Nitrilii inferiori se pot obține și direct din acizi și amoniac prin trecerea reactanților peste un catalizator oxid, ca oxidul de aluminiu.

$$CH_3-C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + NH_3 \xrightarrow[300-400^\circ C]{Al_2O_3} CH_3-CN + 2\,H_2O$$

Obținerea nitrililor prin deshidratarea amidelor dovedește că în nitrili, radicalul este legat, ca și în amide de atomul de carbon (și nu de cel de azot).

3) Prin tratarea sărurilor de diazoniu cu cianură cuproasă (*reacția* Sandmeyer).

$$[C_6H_5\overset{\oplus}{N}\equiv N]Cl^{\ominus} + CuCN \longrightarrow C_6H_5-CN + N_2 + CuCl$$

4) Prin topirea sărurilor acizilor sulfonici aromatici cu cianuri alcaline.

$$C_6H_5-SO_3K + KCN \longrightarrow C_6H_5-CN + K_2SO_3$$

Această metodă, ca și precedenta, se folosește pentru obținerea nitrililor aromatici.

10.17.3. Proprietăți fizice

Nitrilii acizilor inferiori sînt lichide incolore cu temperaturi de fierbere mai coborîte decît ale acizilor corespunzători, sînt solubili în apă, au miros neplăcut și toxicitate slabă.

Nitrilii cu mai mult decît 14 atomi de carbon sînt solizi, puțin solubili în apă, solubili în solvenți organici.

Tripla legătură C≡N este mai puternică (212 kcal) decît tripla legătură C≡C (200 kcal) și mai polară. Aceasta explică constanta lor dielectrică mare, în comparație cu a altor compuși organici și solubilitatea lor în apă.

În nitrili, legătura C≡N este similară cu legătura C≡C din acetilenă. Perechea de electroni neparticipanți ai atomului de azot se află în orbitalul $2s$; orbitalul p_x formează o legătură σ iar orbitalele p_y și p_z formează două legături π.

10.17.4. Caracterizări spectrale

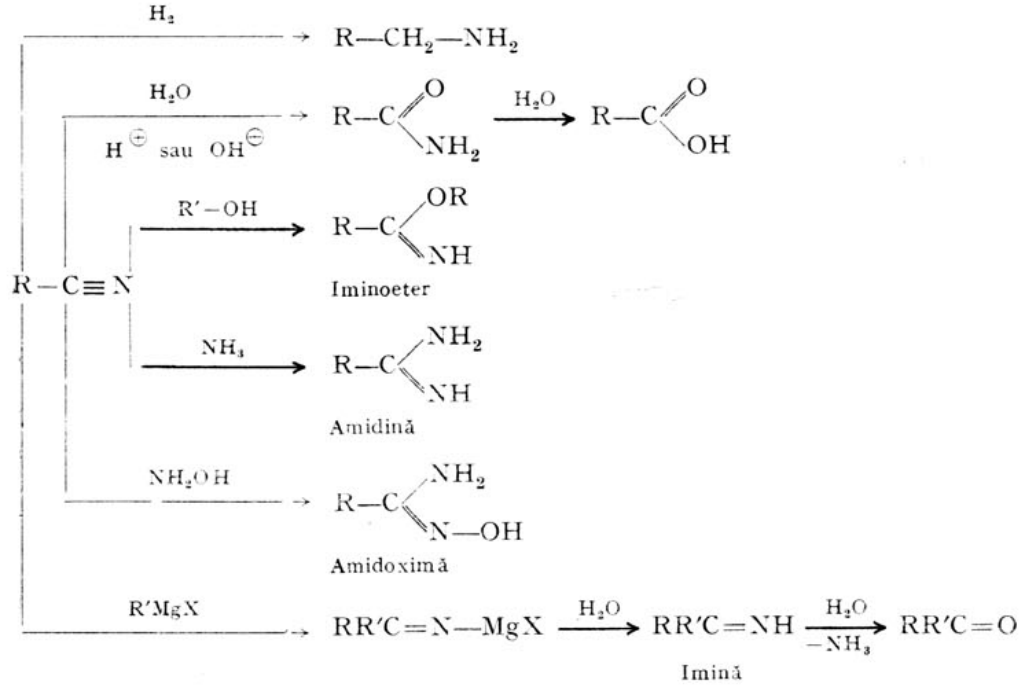
Nitrilii absorb în infraroșu în regiunea triplei legături, 2 300—2 000 cm^{-1}, la valori ale frecvențelor ce depind de natura radicalului legat de C≡N. De exemplu, acetonitrilul absoarbe la 2 283 cm^{-1}, pe cînd acrilonitrilul la o frecvență mai mică, 2 232 cm^{-1} datorită conjugării electronilor dublei legături cu cei din grupa C≡C,

$$C\equiv C-C\equiv N:$$

care duce la o scădere a ordinului de legătură C=C și C≡N

10.17.5. **Proprietăți chimice**

La tripla legătură C≡N se pot adiționa diferiți reactanți, reacțiile de adiție constituind căi de sinteză pentru mulți compuși. Astfel, nitrilii pot adiționa hidrogen, provenit din sodiu și alcool, din $LiAlH_4$ sau hidrogen molecular în prezență de catalizatori, cu formarea de amine primare.



Grupa C≡N fiind atrăgătoare de electroni activează grupele vecine CH sau CH_2 permițînd reacții de condensare cu aldehidele și cetonele în care nitrilii sînt componente metilenice (pag. 234).

10.17.6. **Reprezentanți**

Acetonitrilul, CH_3—CN, lichid incolor (*T.f.* 82°C) se poate obține prin deshidratarea acetamidei. Avînd o constantă dielectrică mare (38,8) dizolvă multe săruri anorganice. Este folosit ca intermediar în sinteze organice și ca dizolvant pentru lacuri.

Acrilonitrilul, CH_2=CH—CN (*T.f.* 78°C), este un lichid incolor cu miros specific. Se obține industrial prin adiția acidului cianhidric la acetilenă în prezență de clorură cuproasă și acid clorhidric (la Uzina de fire și fibre sintetice Săvinești).

$$HC{\equiv}CH + HCN \xrightarrow[80°C]{} CH_2{=}CH{-}CN$$

sau prin reacția propenei cu amoniacul în prezența oxigenului (ca la Combinatul Petrochimic Pitești)

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + NH_3 + 3/2O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CN + 3\ H_2O$$

Acrilonitrilul este folosit ca monomer pentru obținerea poliacrilonitrilului. Polimerizarea se realizează în mediu apos, cînd rezultă polimeri cu mase moleculare de 35 000—50 000 din care se obțin fibre ce înlocuiesc lîna (rolan, melană).

$$n\left[\begin{array}{c} CH_2=CH \\ | \\ CN \end{array}\right] \longrightarrow \left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ | \\ CN \end{array}\right]_n$$

Acrilonitrilul este folosit și la obținerea unor copolimeri cu butadiena utilizați ca elastomeri.

10.18. IZONITRILI

Izonitrilii sau *carbilaminele* se deosebesc de nitrili prin aceea că radicalul organic este legat de grupa funcțională CN la atomul de azot.

$$R-\overset{\oplus}{N}\rightleftarrows\overset{\ominus}{C}: \longleftrightarrow R-\ddot{N}=C:$$

Legăturile dintre atomul de azot și cel de carbon corespund unui hibrid de rezonanță între prima formulă cu legătură triplă rezultată prin ocuparea orbitalului vacant de la atomul de carbon cu electronii neparticipanți ai azotului și a doua formulă în care atomul de carbon are un orbital neocupat.

Ordinul legăturii dintre azot și carbon corespunde unei stări intermediare între cele două structuri limită, mult deplasată spre prima formă.

Natura radicalului R' mărește (efect $+I$) sau micșorează (efect $-I$) ordinul legăturii dintre azot și carbon favorizînd una din cele două structuri limită.

Măsurătorile de moment de dipol au arătat că polul negativ se află la atomul de carbon.

Izonitrilii se pot obține prin tratarea aminelor primare cu cloroform în prezența hidroxidului de sodiu concentrat, de exemplu:

$$\underset{\text{Anilină}}{C_6H_5-NH_2} + CHCl_3 \xrightarrow{NaOH} 3\,HCl + \underset{\text{Fenilizonitril}}{C_6H_5-N\equiv C}$$

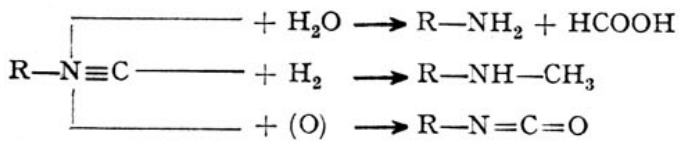
Izonitrilii sînt lichizi, incolori, cu miros dezagreabil insolubili în apă, solubili în etanol și eter etilic.

Apariția mirosului caracteristic la formarea izonitrililor permite identificarea aminelor primare și a cloroformului.

În infraroșu, izonitrilii absorb în regiunea triplei legături între 2 183 și 2 123 cm^{-1} corespunzător primei structuri limită, la valori mai mici ale frecvențelor decît ale nitrililor.

Intensitatea absorbției ν_{NC} este aproximativ dublă față de aceea a ν_{CN}, ceea ce permite deosebirea nitrililor de izonitrili.

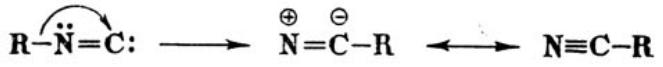
În mediu acid izonitrilii hidrolizează cu formarea de amină primară și acid formic:



Prin hidrogenarea izonitrililor cu hidrogen născînd sau cu hidrogen molecular în prezență de catalizatori se obțin amine.

Prin oxidare cu oxid de mercur rezultă esteri ai acidului izocianic, izocianați.

Prin încălzire izonitrilii se izomerizează trecînd în nitrili printr-o transpoziție care constă în formarea intermediară a unei *carbene** și migrarea radicalului.



* Carbenele $\rangle$C: sînt compuși neutri instabili care au un deficit de electroni la un atom de carbon.

11

DERIVAȚI AI ACIDULUI CARBONIC

De la acidul carbonic $O{=}C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$, care nu poate fi izolat în stare pură dar există în soluție apoasă, se cunosc pe lîngă sărurile sale și derivați funcționali covalenți, rezultați ipotetic prin substituirea grupelor OH cu alte grupe.

Derivați monofuncționali (monoclorura, monoesterul etc) fiind instabili, nu sînt cunoscuți; se cunosc însă *derivați bifuncționali*, stabili ca diclorura, diesterii, diamida.

11.1. CLORURA DE CARBONIL

Clorura de carbonil (oxiclorura de carbon) sau fosgenul, $COCl_2$ se sintetizează din oxid de carbon și clor, fotochimic după un mecanism radicalic sau catalitic (în prezența cărbunelui activ)

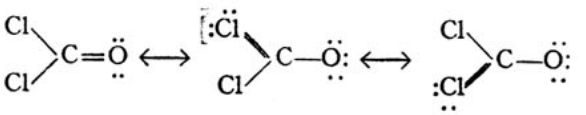
$$CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2$$

sau, din tetraclorură de carbon și acid sulfuric fumans.

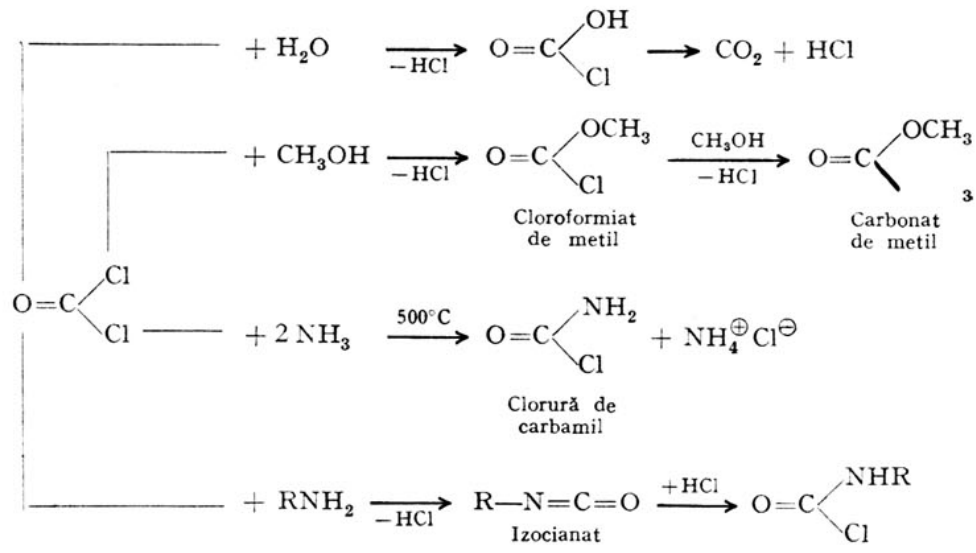
$$CCl_4 + 2\,SO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} COCl_2 + S_2O_5Cl_2$$

Fosgenul, este un gaz incolor (*T.f.* 7,6°C) lacrimogen și sufocant.

Lungimea legăturii dintre carbon și oxigen fiind mai mare decît cea așteptată pentru legătura C=O, iar lungimile legăturilor dintre carbon și clor fiind mai mici decît cele cunoscute pentru legăturile simple s-a presupus existența unei stări de rezonanță.



Fosgenul posedă proprietățile chimice caracteristice ale clorurilor acizilor. Cu apa hidrolizează cu formare de dioxid de carbon și acid clorhidric.



Cu alcolii, fosgenul formează o clorură-ester a acidului carbonic (cloroformiat). În exces de alcool acesta trece într-un ester neutru, carbonat de alchil. Reacția este similară cu fenolii sau fenoxizii alcalini.

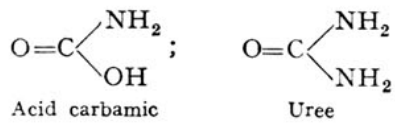
Cu amoniacul, fosgenul formează clorura de carbamil („de uree").

Cu aminele primare formează intermediar izocianați, care adiționează (după răcire) acid clorhidric rezultînd derivați substituiți la azot ai clorurii acidului carbamic.

Cu aminele secundare se produc direct derivații clorurii acidului carbamic.

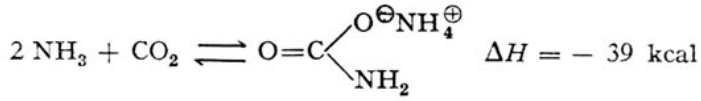
11.2. AMIDELE ACIDULUI CARBONIC

Acidului carbonic (bibazic) îi corespund două amide: *monoamida* numită *acid carbamic* și *diamida* numită *uree*:



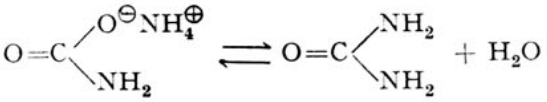
Acidul carbamic, liber, nu este cunoscut, datorită tendinței sale de descompunere în CO_2 și NH_3 dar sînt cunoscute sărurile și derivații săi funcționali.

Carbamatul de amoniu se poate obține prin sinteza directă din dioxid de carbon și amoniac într-un solvent inert (alcool) sau fără solvent, sub presiune:

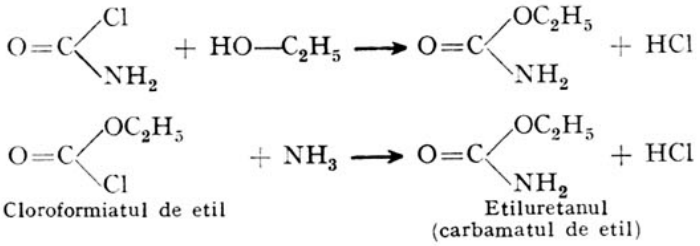


Reacția este reversibilă, cu mare reducere de volum și exotermă. De aceea se lucrează la presiune, 100 at și la o temperatură relativ joasă, 150°C. În aceste condiții reacția este aproape instantanee.

Prin încălzire și reducerea presiunii carbamatul de amoniu trece în uree:

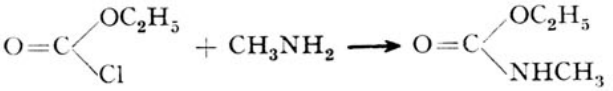


Uretanii sînt esteri ai acidului carbamic ce se pot obține din clorură de carbamil (clorura acidului carbamic), și alcooli sau din cloroformiați de alchil și amoniac:

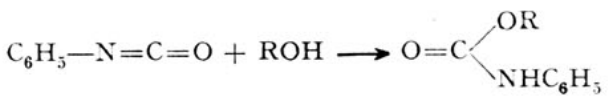


Uretanii sînt compuși cristalizați, volatili, puțin solubili în apă, dar solubili în etanol și eter etilic. Bazicitatea lor este redusă datorită conjugării electronilor p ai grupei $-NH_2$ cu electronii π ai grupei $C=O$ vecine. De aceea prin tratare cu sodiu în soluție eterică formează derivați sodați (la azot).

N-alchiluretanii se obțin prin reacția cloroformiaților cu amine:

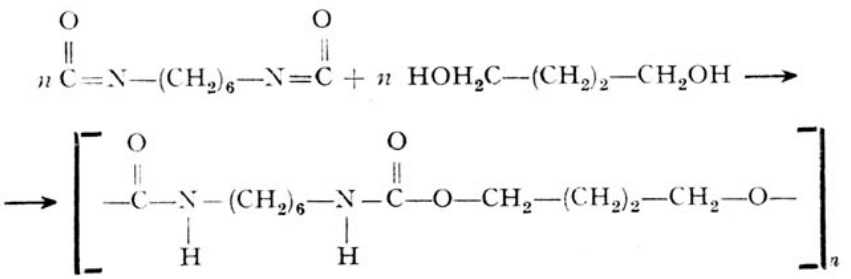


Prin reacția izocianaților de alchil sau de aril cu alcoolii se obțin N-alchiluretani și respectiv N-ariluretanii:



Uretanii substituiți la azot fiind substanțe solide cristalizate, izocianatul de fenil se folosește la identificarea alcoolilor.

Poliuretanii se obțin printr-o reacție de poliadiție a unui glicol la un diizocianat. De exemplu, folosind hexametilendiizocianatul și 1,4-butandiolul:



Poliuretanii sînt folosiți ca adezivi și la obținerea de materiale celulare (utilizate, de exemplu, ca saltele).

Ureea, carbamida sau diamida acidului carbonic, primul compus organic sintetizat în laborator, a fost obținută de către W ö h l e r în anul 1828 prin încălzirea izocianatului de amoniu la 100°C. Între izocianat și uree se stabilește un echilibru la care predomină ureea.

$$\underset{5\%}{(OCN)NH_4} \rightleftharpoons \underset{95\%}{H_2N{-}CO{-}NH_2}$$

Industrial ureea se obține prin sinteză din dioxid de carbon și amoniac (pag. 315). Ureea este unul din produșii principali de dezasimilație ai compușilor cu azot din organism.

Ureea este un compus cristalin ($T.t.$ = 132,7°C) incolor, fără gust, solubilă în apă, greu solubilă în eter etilic și hidrocarburi.

Este o bază slabă datorită conjugării electronilor neparticipanți ai azotului cu electronii π ai dublei legături carbonilice.

Sub acțiunea acizilor sau bazelor sau numai a apei la cald (100°C) ureea hidrolizează:

$$O{=}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\,NH_3$$

Aplicată ca îngrășământ, în sol, ureea este hidrolizată de către urobacterii în compuși cu azot amoniacal:

$$O{=}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + H_2O \rightleftharpoons O{=}C\begin{matrix}NH_2\\ONH_4\end{matrix};$$

$$O{=}C\begin{matrix}NH_2\\ONH_4\end{matrix} + H_2O \longrightarrow (NH_4)_2CO_3$$

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \longrightarrow NH_4HCO_3 + NH_4OH$$

Aceste transformări asigură valoarea de îngrășământ a ureei. Dar ureea poate fi folosită și ca îngrășământ extraradicular întrucît fiind un compus organic, ea pătrunde mai ușor în țesutul vegetal (decît îngrășămintele minerale cu azot).

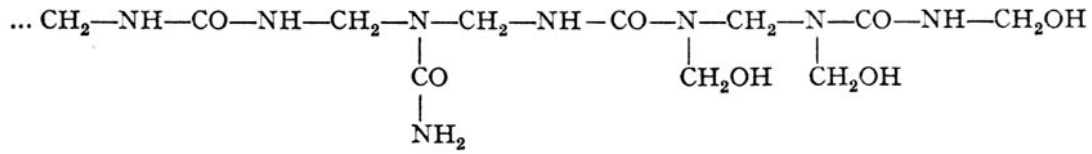
De asemenea, ureea se utilizează ca adaos în hrana animalelor rumegătoare pe care, cu ajutorul microflorei din tubul digestiv, le aprovizionează cu azotul necesar formării proteinelor.

Cantități mai mici de uree se folosesc la obținerea de ureoplaste (rășini carbamidice), prin policondensare cu aldehidă formică. În prima fază a reacției de condensare, care se poate produce în mediu bazic sau acid, se formează produși intermediari, care, condensînd în continuare, formează rășini. Astfel, în mediu slab bazic sau acid, la maximum 40°C, se obține, în funcție de raportul dintre reactanți, monometiloluree și dimetiloluree.

$$O{=}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + CH_2O \longrightarrow O{=}C\begin{matrix}NH_2\\NH{-}CH_2OH\end{matrix}$$

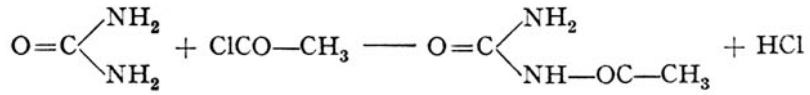
$$O{=}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + CH_2O \longrightarrow O{=}C\begin{matrix}NH{-}CH_2OH\\NH{-}CH_2OH\end{matrix}$$

În soluție bazică sau slab acidă rezultă o rășină macromoleculară filiformă similară rezolului cu structura:



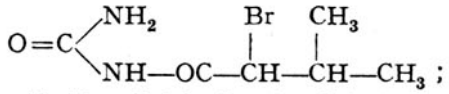
Produsul fiind solubil este folosit ca adeziv. Prin încălzire (după amestecare cu materiale de umplutură) și presare se transformă în rășini cu structuri tridimensionale insolubile și infuzibile analoage rezitului.

Ureide. Ureea se poate acila prin tratare cu clorurile sau anhidridele acizilor. Derivații N-acilați ai ureei sînt numiți ureide.

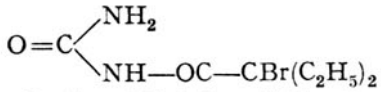


Ureida acidului acetic
(acetil uree)

Unele ureide ale acizilor α-bromurați, avînd acțiune sedativă și slab hipnotică, se folosesc ca medicamente. De exemplu:



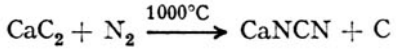
Ureida acidului α-bromizovalerianic
(Bromoval)



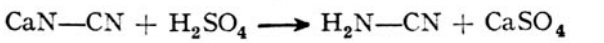
Ureida acidului bromdietilacetic

Importanță au, de asemenea ureidele ciclice, numite *barbiturați*, care au acțiune hipnotică (pag. 522).

Cianamida, $H_2N—CN$, care poate fi considerată ca nitrilul acidului carbamic se obține industrial sub formă de sare de calciu prin reacția azotului cu carbidul la temperatură ridicată:

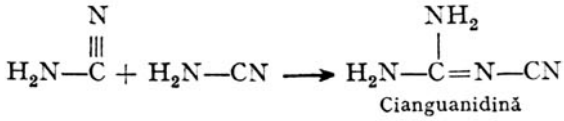


Din cianamida de calciu, cianamida este pusă în libertate prin tratare cu acizi care dau săruri de calciu puțin solubile.



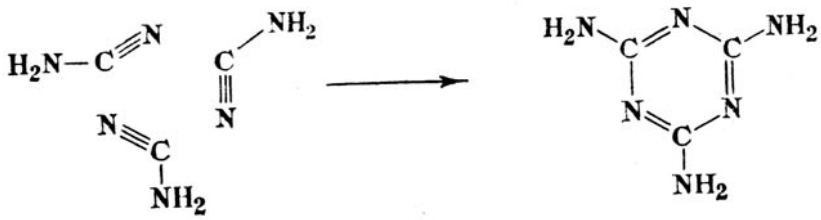
Importanța acestei metode constă în legarea azotului din aer. Multă vreme cianamida a fost utilizată ca îngrășământ, astăzi este folosită la obținerea melaminei și a tioureei.

Prin încălzire la temperatura de topire (43°C) se dimerizează trecînd în *cianguanidină* (diciandiamidă).



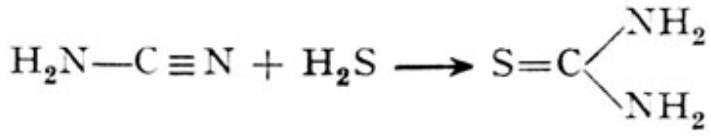
Cianguanidină

iar la temperatură mai ridicată se trimerizează trecînd în melamină.

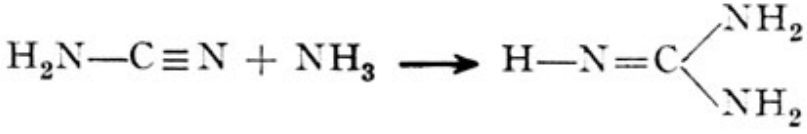


Melamina care este un compus solid cu temperatură de topire ridicată (aproximativ 350°C recristalizată din apă) se folosește la obținerea rășinilor de melamină prin condensare cu aldehidă formică.

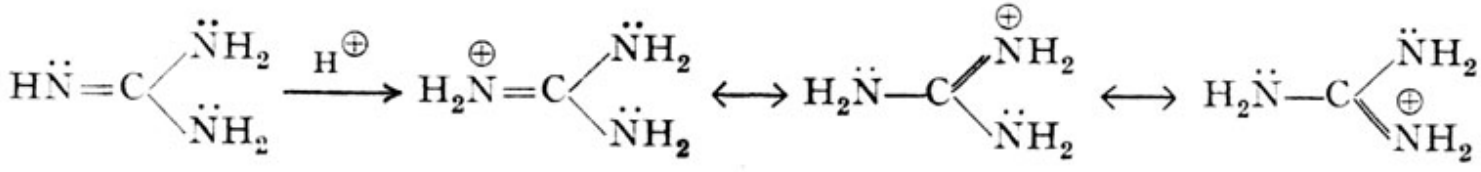
Cianamida adiționează la tripla legătură compuși cu hidrogen activ ca hidrogen sulfurat, cînd rezultă tiouree,



și amoniac cînd rezultă guanidină.



Guanidina este un compus cristalin (*T.t.* 50°C), care fixează dioxidul de carbon din atmosferă. Are o bazicitate ridicată apropiată de a hidroxizilor alcalini, fapt explicat de producerea unei conjugări izovalente (cu o distribuție uniformă a electronilor) în urma fixării protonului:



Derivați ai guanidinei se întîlnesc în natură, de exemplu sub forma unor aminomonoacizi ca arginina (pag. 392) și ca în antibioticul streptomicină (produs de fermentație).

12

COMPUȘI CONȚINÎND FUNCȚIUNEA CARBOXIL ALĂTURI DE ALTE FUNCȚIUNI

12.1. ACIZI HALOGENAȚI

Prin substituirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen din molecula unui acid cu o grupă funcțională (—Cl, —OH, C=O) rezultă *compuși cu funcțiune mixtă*, care au proprietățile grupei carboxil ale celei de a doua grupe funcționale dar și proprietăți noi, proprii funcțiunii mixte.

Atomul de carbon la care este grefată grupa funcțională față de grupa carboxil este notat cu α, β, γ, δ ...

12.1.1. Metode de obținere

1) Acizii α-halogenați se pot obține prin halogenarea directă a acizilor, reacție activată fotochimic, termic sau catalitic. De exemplu, acidul acetic trece într-un amestec de acizi mono-, di- și tricloracetic în funcție de raportul dintre reactanți

$$CH_3—COOH \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \underset{\text{Acid monoclor-acetic}}{CH_2Cl—COOH} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \underset{\text{Acid dicloracetic}}{CHCl_2—COOH} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \underset{\text{Acid tricloracetic}}{CCl_3—COOH}$$

Halogenarea directă a omologilor acidului acetic conduce la un amestec de acizi α, β, γ-halogenați. Pentru a obține numai acizi α-halogenați, se transformă acidul în clorura sa, prin tratare de exemplu cu PCl_3, și apoi clorura acidului este halogenată direct, substituția făcîndu-se în poziția α (pag. 264).

Acidul monocloracetic se poate obține și prin încălzirea tricloretenei cu acid sulfuric 70%:

$$ClCH=CCl_2 + H_2SO_4 \longrightarrow ClCH_2—CCl_2—O—SO_3H \longrightarrow \xrightarrow[-H_2SO_4;2HCl]{+2H_2O} ClCH_2—C\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

2) Acizii β-halogenați se obțin prin adiția acizilor halogenați la acizi α, β-nesaturați. Atomul de halogen se adiționează la atomul de carbon cel mai îndepărtat de grupa carboxil de exemplu:

$$CH_2=CH-COOH + HBr \longrightarrow \underset{\text{Acid β-brompropionic}}{CH_2Br—CH_2—COOH}$$

Prin adiția de halogeni la acizii carboxilici nesaturați se obțin acizi dihalogenați.

3) Acizii halogenați aromatici se obțin prin reacții de substituție electrofilă. De exemplu la bromurarea acidului benzoic, grupa carboxil fiind un

substituent de ordinul II, se produce, la temperatură ridicată și în prezență de fier catalizator, acidul *m*-brombenzoic. Acizi *o*- și *p*- halogen benzoici se obțin prin oxidarea halogentoluenilor respectivi.

12.1.2. Proprietăți

Majoritatea acizilor halogenați sînt compuși solizi, cu temperaturi joase de topire. Termenii inferiori sînt solubili în apă.

Prezența unui atom de halogen, în molecula unui acid carboxilic, îi provoacă creșterea constantei de aciditate (tab. 28) datorită efectului atrăgător de electroni al halogenului (—*I*), ce ușurează desprinderea protonului (pag. 362).

TABELA 28

Constantele de aciditate ale unor acizi clorurați

Acidul	*Formula*	$K_a \cdot 10^{-5}$
Acid acetic	$CH_3—COOH$	1,82
Acid cloracetic	$ClCH_2—COOH$	155
Acid dicloracetic	$Cl_2CH—COOH$	5 100
Acid tricloracetic	$Cl_3C—COOH$	120 000
Acid propionic	$CH_3—CH_2—COOH$	1,34
Acid α-clorpropionic	$CH_3—CHCl—COOH$	147
Acid β-clorpropionic	$ClCH_2—CH_2—COOH$	8,2

Valoarea constantei de aciditate crește cu creșterea numărului de atomi de halogen din moleculă și scade cu creșterea depărtării lor de grupa carboxil.

Prezența halogenului ușurează decarboxilarea acidului. La rîndul său grupa carboxil labilizează legătura carbon-halogen, mai ales în poziția α. Astfel, acizii α-halogenați hidrolizează foarte ușor trecînd în α-hidroxiacizi:

$$CH_3—\underset{\underset{Br}{|}}{CH}—COOH \xrightarrow[-HCl]{H_2O} CH_3—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—COOH$$

Acid lactic

12.1.3. Reprezentanți

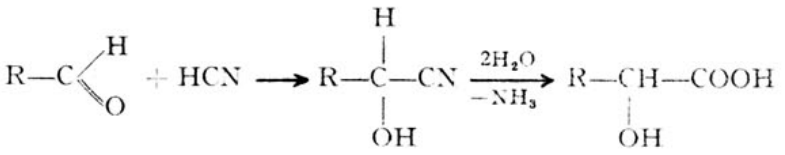
Acidul monocloracetic $ClCH_2—COOH$, care este cel mai important din acizii halogenați, este un compus cristalin (*T. t.* 61°C), higroscopic. Este folosit la sinteza unor medicamente ca barbituricele, a indigoului și a acidului 2, 4-diclorfenoxiacetic utilizat ca ierbicid.

În funcție de natura radicalului pe care sînt grefate cele două grupe funcționale, carboxil și hidroxil, se deosebesc acizi-alcooli și acizi-fenoli.

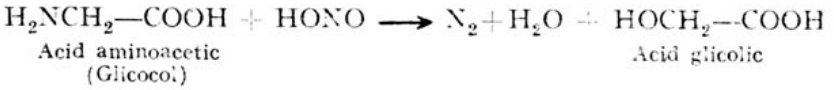
După numărul grupelor funcționale se disting acizi polihidroximonocarboxilici și acizi monohidroxipolicarboxilici.

12.2.1. Metode de obținere

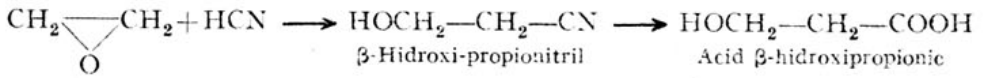
1) Acizii α-hidroxilici se pot obține prin hidroliza acizilor α-halogenați sau a cianhidrinelor aldehidelor:



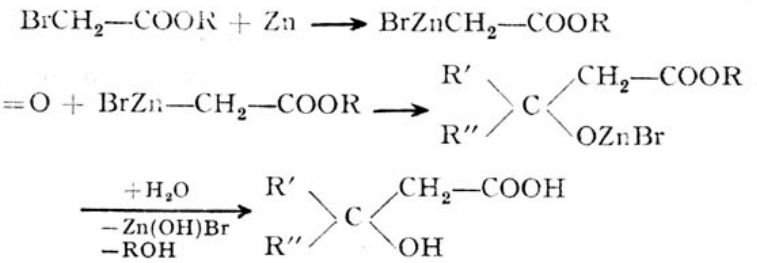
Prin tratare cu acid azotos a amino-acizilor:



2) Acizii β-hidroxilici se pot obține prin adiția acidului cianhidric la oxizii de etilenă și hidroliza nitrililor rezultați.



De asemenea, se pot obține β-hidroxiacizi prin condensarea esterilor α-halogenați cu cetone sau aldehide în prezență de zinc sau magneziu (*reacția* Reformatsky)



Folosind aldehide (R'=H) rezultă hidroxiacizi liniari.

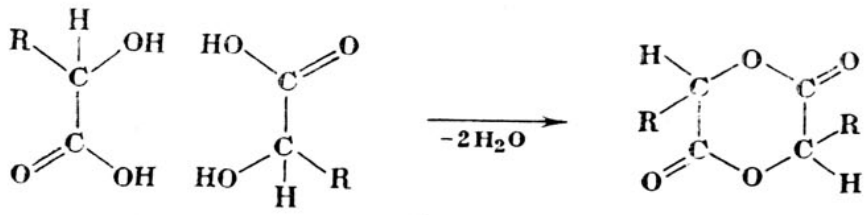
3) Acizii γ și δ-hidroxilici se pot obține prin hidroliza acizilor γ și δ-halogenați.

12.2.2. Proprietăți

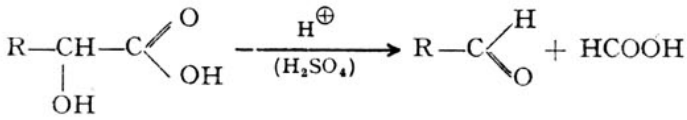
Hidroxiacizii sînt în majoritatea lor compuși cristalini, foarte solubili în apă. Nu pot fi distilați la presiune normală deoarece se descompun. Sînt acizi puțin mai tari decît acizii nesubstituiți, cu același număr de atomi de carbon.

Dau reacțiile caracteristice grupelor carboxil și hidroxil. Eliminarea apei însă depinde de poziția reciprocă a celor două grupe funcționale în moleculă.

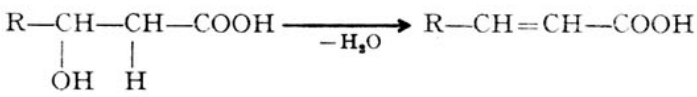
α-Hidroxiacizii elimină apă intermolecular prin simplă încălzire, cu formarea de esteri ciclici numiți *lactide.*



Prin încălzire cu acizi minerali elimină acid formic.



β-Hidroxiacizii prin încălzire se deshidratează intramolecular cu formarea de acizi α-β-nesaturați.



Și γ-hidroxiacizii, elimină ușor apă intramolecular cu formarea unor esteri interni numiți *lactone.*

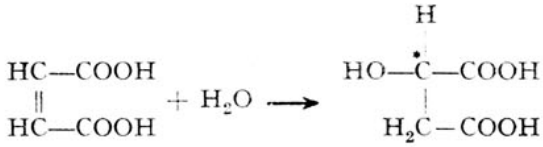
12.2.3. Reprezentanți

Acidul glicolic (**hidroxiacetic**) $CH_2OH—COOH$, este întîlnit în strugurii necopți, frunzele de viță sălbatecă și în alte plante. Se obține prin hidroliza acidului monocloracetic. Este un produs solid cristalin (*T. t.* 80°C) solubil în apă, alcool și eter.

Acidul lactic, (**α-hidroxipropionic**), $CH_3—\overset{*}{C}H(OH)—COOH$, posedînd un atom de carbon asimetric poate exista sub forma a doi izomeri optici (*dextrogir, levogir*) și a unui *racemic.* În laptele acru se găsește acid lactic racemic provenit din fermentația zahărului din lapte, lactoza de către enzimele produse de bacterii ca Bacillus lactis acidi. Este folosit în industriile, farmaceutică, alimentară, textilă și în terapeutică.

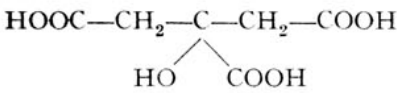
Acidul malic (**monohidroxisuccinic**) HOOC—*CH(OH)—CH_2—COOH, se găsește în fructe necoapte, cu deosebire în mere și struguri. Avînd un atom de carbon asimetric prezintă izomerie optică.

Se poate obține prin adiție de apă la acizii fumaric sau maleic prin încălzire la 200°C, sau la temperaturi mai joase în prezență de hidroxid de sodiu sau acid sulfuric.



Acidul tartric, (**dihidroxisuccinic**) HOOC—$\overset{*}{C}$HOH—$\overset{*}{C}$HOH—COOH, care este un acid dihidroxidicarboxilic, se găsește în fructe, liber sau sub formă de săruri. Cantități importante se depun din vin, sub formă de sare acidă de potasiu (tartru) care este puțin solubilă în alcool diluat.

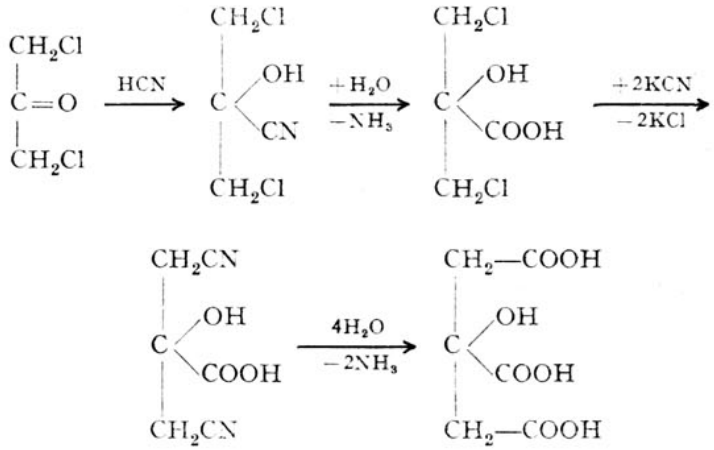
Se poate obține prin oxidarea acizilor maleic sau fumaric cu permanganat de potasiu cînd rezultă doi izomeri, un *racemic* și o formă inactivă nededublabilă în antipozi optici.



Acidul citric este un acid monohidroxitricarboxilic ce se găsește în lămîi (în concentrație de pînă la 10%), portocale, zmeură, coacăze și alte fructe, liber sau ca sare acidă de potasiu. Se produce prin degradarea oxidativă a zaharurilor în celulele animale.

Industrial se obține prin fermentarea citrică a glucozei sau zaharozei folosind bacterii (Citromyces) sau mucegaiuri (Penicillium sau Aspergillus).

Se poate obține sintetic prin tratarea, 1, 3-dicloracetonei cu acid cianhidric și hidroliza cianhidrinei. Hidroxiacidul clorurat este tratat cu cianură de potasiu iar dinitrilul rezultat, saponificat.



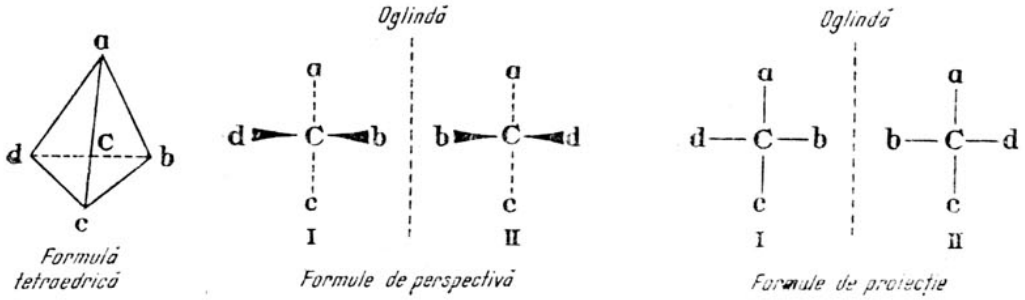
Acidul citric cristalizează cu o moleculă de apă, pe care o pierde la încălzire la 80°C, și anhidru, se topește apoi la 153°C. Este solubil în apă și alcool.

Acidul citric este folosit la obținerea de preparate farmaceutice, limonade și bomboane.

12.3. IZOMERIE OPTICĂ

12.3.1. Enantiomeri

În conformitate cu modelul tetraedric al atomului de carbon compușii în care un atom de carbon este legat prin covalențe simple de patru atomi diferiți sau grupe de atomi diferite există sub forma a doi izomeri (I și II):



Pentru a reprezenta pe hîrtie structura tridimensională se așază atomul de carbon în planul hîrtiei și se folosesc liniuțele obișnuite pentru a reda legături în planul hîrtiei. Pentru legăturile grupelor așezate deasupra planului hîrtiei se folosesc liniile îngroșate iar pentru cele din spatele hîrtiei liniile punctate (*formule de perspectivă*).

Structura moleculelor după cele trei dimensiuni se poate reprezenta și prin *formule de proiecție* F i s c h e r în care toate legăturile verticale reprezintă grupe așezate în spatele planului atomului, iar legăturile orizontale grupe așezate deasupra planului. Structurile reprezentate prin formule de proiecție pot fi numai rotite cu 180°C, prezentînd dezavantajul că nu pot fi răsturnate.

Atomul de carbon legat de patru grupe de atomi (sau atomi) diferiți este numit *asimetric*.

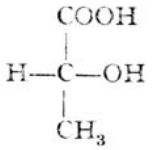
Compușii cu atomi de carbon asimetric (ca I și II) sînt unul față de celălalt ca obiectul față de imaginea sa în oglindă, similar cu imaginea în oglindă a mîinii drepte care este mîna stîngă sau a șurubului cu filet spre dreapta și respectiv șurubul cu filet spre stînga (și invers). Astfel de compuși cu configurații diferite numiți *enantiomeri* au proprietăți fizice și chimice identice dar rotesc planul luminii polarizate (liniar)* cu un număr de grade spre dreapta și respectiv cu același număr de grade spre stînga. Izomerul care rotește planul luminii polarizate spre dreapta este numit *dextrogir* și se notează cu *d* sau(+) iar cel care-l rotește spre stînga este numit *levogir* și se notează cu *l* sau (—). Existența enantiomerilor punîndu-se în evidență prin metode optice, cei doi izomeri se numesc *izomeri optici*.

Amestecul în cantități egale de izomeri *l* și *d*, la care rotațiile individuale compensîndu-se nu mai există activitate optică, se numește *amestec racemic*.

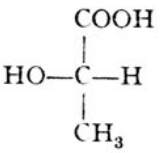
---

* Lumina este o undă electromagnetică alcătuită dintr-un cîmp electric oscilant și un cîmp magnetic oscilant ai căror vectori sînt perpendiculari unul pe altul și amîndoi sînt perpendiculari pe direcția de propagare a luminii. Prin reflectarea luminii de către un corp opac sau transparent sub un anumit unghi, rezultă lumină la care vibrațiile se produc într-un singur plan, plan de polarizare, lumina numindu-se *polarizată liniar*.

Cei doi izomeri optic activi ai acidului lactic au cîte un atom de carbon asimetric.



Acid (−) lactic



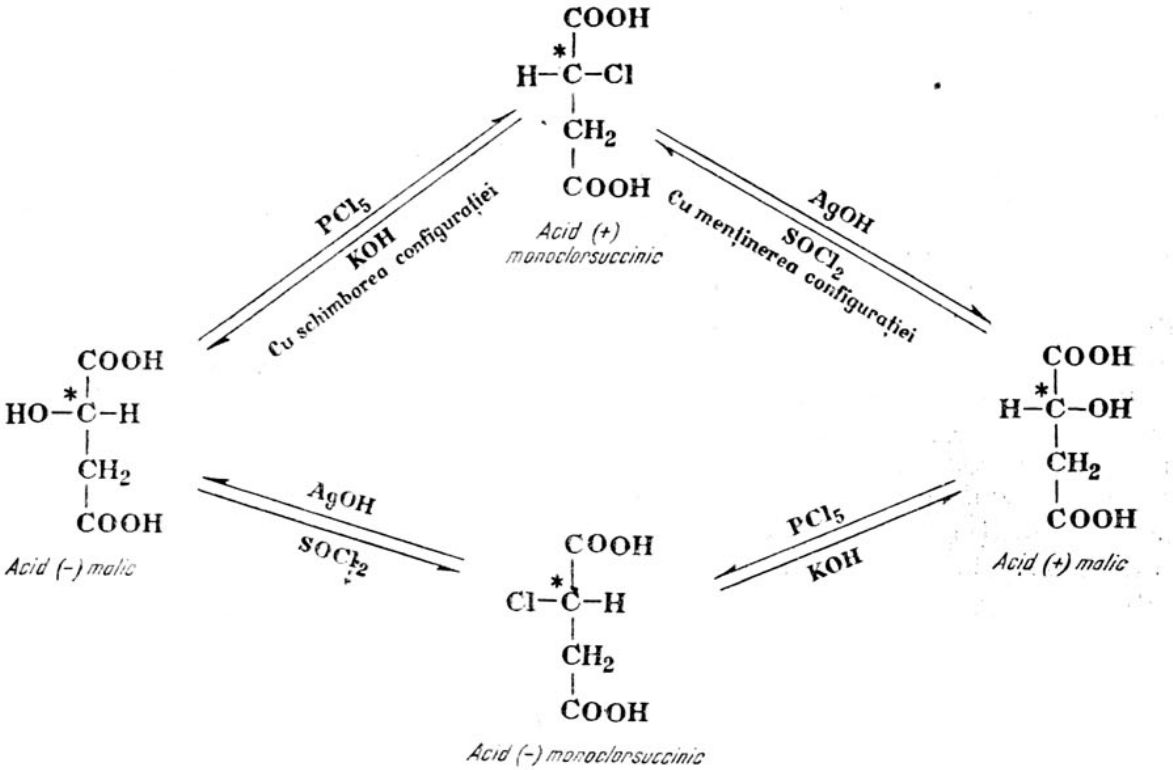
Acid (+) lactic

Acidul lactic rezultat prin fermentația lactozei ca și acidul lactic de sinteză este un racemic (±). Obținerea acidului lactic *racemic*, (*T.t.* 18°C) prin fermentație este o excepție, întrucît obișnuit prin procese biochimice rezultă unul din antipozii optici.

Acidul (—) lactic se poate obține prin fermentația zahărului cu un ferment special (*Bacillus acidi levolactici*).

Acidul (+) lactic (cu *T. t.* 52,8°C) este prezent în lichidul celular din mușchi, rezultat în urma degradării hidraților de carbon.

Inversia W a l d e n. Prin reacțiile de substituție la atomul de carbon asimetric se poate menține sau se poate schimba configurația sa*. Astfel prin *inversie* W a l d e n (după numele celui care a pus-o în evidență) acidul *l*-malic trece în acid *d*-malic.

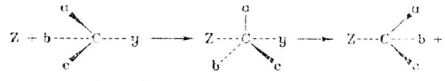


Se observă, privind schema de reacții de mai sus, că substituția se poate realiza cu schimbarea sau cu păstrarea configurației, aceasta depinzînd de mecanismul prin care are loc reacția. Hidroliza acizilor clorsuccinici, în pre-

* Prin configurația unei molecule se înțelege, modul de așezare reciprocă în spațiu a legăturilor chimice dintre atomii moleculei. Termenul de conformație este folosit pentru diferite forme pe care, le adoptă o moleculă, în urma rotațiilor în jurul legăturii σ (pag. 70).

zență de hidroxid de potasiu, cînd sînt îndeplinite condițiile unei reacții S_N2 (pag. 161) decurge cu inversia configurației.

În reacțiile de substituție bimoleculară este posibilă inversarea configurației datorită trecerii prin stări de tranziție.



Dacă se folosește hidroxidul de argint, atacul electrofil al ionului de argint ușurează ionizarea și reacția decurge după un mecanism S_N1 cu păstrarea configurației.

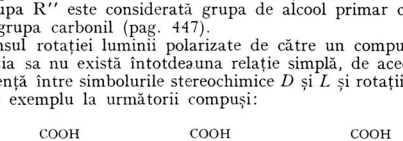
Înlocuirea grupei hidroxil cu halogen se face cu schimbarea configurației dacă se folosește PCl_5. Menținerea configurației se poate realiza dacă se folosește clorura de tionil, cînd se presupune că se formează intermediar un ester, R—OSOCl, care existînd ca pereche intimă de ioni se rearanjează:

Convenția de simbolizare D-L

Folosirea formulelor de proiecție Fischer permite transcrierea diferită a celor două forme enantiomere și notarea acestora cu simboluri. Fischer folosea notațiile *d* și *l* atît pentru indicarea apartenenței la aceeași serie optică cît și pentru a indica sensul rotației.

Conform convenției de simbolizare *D-L*, cînd în formula de proiecție Fischer a unui compus de tipul R'—CHX—R'', grupa X este situată la dreapta, pentru configurația respectivă se va folosi simbolul *D*, iar cînd grupa X este situată la stînga, se va folosi simbolul *L*. Precizarea seriei *D* sau *L* depinde de alegerea grupelor R' și R'' care se face în general ținînd seama de regulile de nomenclatură. Pentru hidrații de carbon însă, conform tradiției, grupa R'' este considerată grupa de alcool primar cea mai îndepărtată de grupa carbonil (pag. 447).

Între sensul rotației luminii polarizate de către un compus optic activ și configurația sa nu există întotdeauna relație simplă, de aceea nu există o corespondență între simbolurile stereochimice *D* și *L* și rotațiile optice specifice, ca de exemplu la următorii compuși:



12.3.2. **Diastereoizomeri**

Compușii cu un singur atom de carbon asimetric în moleculă se prezintă sub forma a doi izomeri optic activi (*enantiomeri*) care pot forma un amestec racemic.

Dacă numărul de atomi de carbon asimetric este mai mare, și numărul izomerilor optic activi (și inactivi) este mai mare.

De exemplu, pentru un compus cu doi atomi de carbon asimetric, notați cu C_1 și C_2, marcați prin + sau — după sensul de rotație se pot forma izomerii:

I	II	III	IV
$+C_1$	$-C_1$	$+C_1$	$-C_1$
$+C_2$	$-C_2$	$-C_2$	$+C_2$

Stereoizomerii I și II sînt optic activi deoarece ambii atomi de carbon asimetric rotesc planul luminii polarizate în același sens, activitatea optică însumîndu-se, compușii I și II sînt *enantiomeri.*

La stereoizomerii III și IV, rotația planului luminii polarizate se face într-un sens datorită unui atom de carbon asimetric și în celălalt sens datorită celuilalt atom de carbon asimetric. Activitatea optică a stereoizomerului este dată de diferența activităților optice datorate celor doi atomi de carbon asimetric. Și acești stereoizomeri (III și IV) sînt între ei *enantiomeri.*

Un compus cu doi atomi de carbon asimetric poate exista așadar ca patru izomeri care formează două perechi de enantiomeri. La aceștia se mai adaugă și doi racemici.

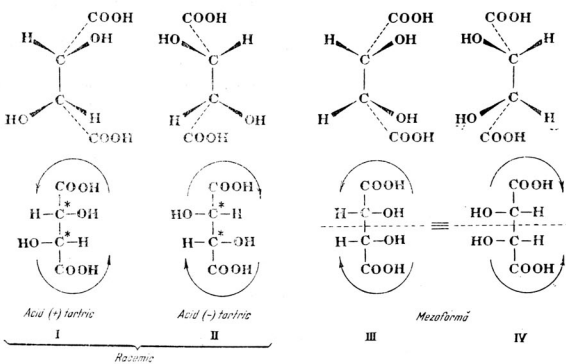
Compușii I și III și compușii II și IV nu sînt între ei enantiomeri ci *diastereoizomeri.* Ei nu sînt imagini identice, dar nici neidentice, în oglindă și au proprietăți fizice și chimice diferite.

Compușii cu un număr și mai mare de atomi de carbon asimetric au un număr de stereoizomeri și mai mare. S-a constatat că numărul de izomeri optici este dat de 2^n în care n este numărul de atomi de carbon asimetric, iar numărul de racemici este dat de 2^{n-1} în care n are aceeași semnificație.

La compușii la care atomii de carbon asimetric, sînt identic substituiți, numărul steroizomerilor este mai mic decît 2^n. Dacă un compus are doi atomi de carbon asimetric (identici), compușii I și II sînt enantiomeri și pot forma un racemic. La compușii III și IV, atomii de carbon asimetric rotesc planul luminii polarizate, în sensuri opuse, cu același număr de grade, activitatea lor optică se compensează și ca urmare compușii sînt optic inactivi. Forma III, este identică cu forma IV.

De exemplu, acidul tartric conține doi atomi de carbon asimetric (identic substituiți). El există sub forma a doi enantiomeri, cînd atomii de carbon rotesc planul luminii polarizate în același sens, izomerul + și izomerul —, și sub forma unui racemic (optic inactiv). De asemenea, în cazul în care cei

doi atomi de carbon asimetric rotesc egal planul luminii polarizate dar în sens invers, și acțiunea se anulează, există un izomer *inactiv prin compensare intramoleculară* numit acid *mezo*-tartric.



Se observă că mesoforma are un plan de simetrie. În general formele inactive au plan sau centru de simetrie, iar un astfel de aranjament se poate suprapune peste imaginea sa în oglindă.

Acidul (+), tartric, *T.t.* 170°C, cristalizează în sistemul monoclinic. Se găsește sub formă de tartrat acid de potasiu în drojdia de vin. Are proprietăți reducătoare, de exemplu reduce azotatul de argint amoniacal.

Acidul (—), tartric, *T.t.* 170°C, cristalizează în sistemul monoclinic. S-a obținut prin dedublarea acidului tartric racemic.

Acidul tartric racemic se obține pe cale de sinteză. El se deosebește de izomerii (+) și (—) pe lîngă faptul că este optic inactiv și prin alte proprietăți fizice; astfel cristalizează din soluție apoasă cu o moleculă de apă. În stare anhidră cristalizează în sistemul rombic, se topește la 204°C. Solubilitatea cristalelor și densitatea lor sînt diferite de ale izomerilor optici. Se poate trage concluzia că acidul tartric racemic nu este un amestec de molecule (+) și molecule (—) ci o combinație moleculară a lor.

Cu ajutorul razelor X s-a arătat că moleculele acidului tartric racemic sînt altfel legate prin punți de hidrogen decît ale celor doi izomeri optic activi.

Acidul mezotartric, cristalizează cu o singură moleculă de apă, *T.t.* 140°C. Se obține din oricare izomer prin fierbere în soluție alcalină. În aceste condiții au loc inversii de configurații la atomii de carbon asimetric.

12.3.3. Dedublarea amestecurilor racemice

L. Pasteur (1822—1895) a reușit să separe mecanic, cu ajutorul unei pensete, cristalele formei (+) de cele ale formei (—) dintr-un amestec echimolecular al celor două forme optic active. Metoda are aplicații limitate deoarece rar se separă dintr-un amestec racemic cei doi izomeri cristalini.

Unele microorganisme folosesc dintr-un mediu de cultură ce conține un racemic, numai unul din izomerii optici. Astfel, Penicillium glaucum consumă numai tartrat de amoniu izomer (+), izomerul (—) rămînînd neconsumat se poate separa (Pasteur 1858).

Separarea antipozilor optici se poate realiza și prin tratarea unui amestec racemic cu un reactiv optic activ. Astfel, acizii racemici se pot trata cu baze optic active (cum sînt alcaloizii: stricnină, chinină, cinconină) iar bazele racemice se pot trata cu acizi optic activi (ca acidul tartric, acidul (+) bromcamforsulfonic etc.).

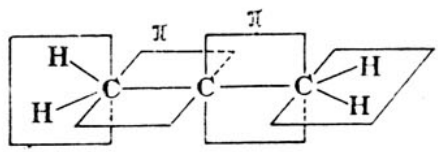
De exemplu, pentru scindarea acidului tartric racemic s-a folosit cinconina (+) care poate fi notată bază (+).

Amestec racemic { Acid tartric (+) / Acid tartric (—) } + 2 Molecule de bază (+) ⟶ { Sare (+) (+) I / Sare (+)(—) II } diastereoizomeri

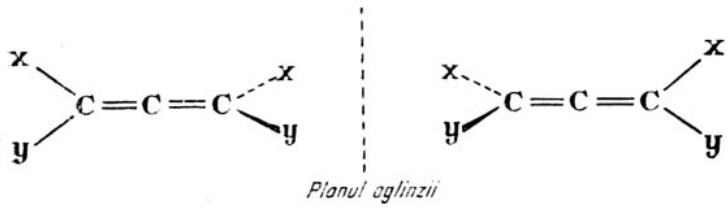
Cele două săruri nu sînt enantiomeri ci diostereoizomeri, care avînd solubilități diferite se pot separa prin cristalizare fracționată. Acidul optic activ este eliberat apoi din sare prin tratare cu un acid mai puternic.

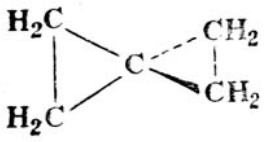
12.3.4. Compuși cu activitate optică fără atomi de carbon asimetric

Unele molecule organice au o structură asimetrică datorită căreia sînt optic active. Asimetria apare în multe cazuri cînd este frînată rotirea liberă. De exemplu, în molecula alenei $H_2C=C=CH_2$, cele două planuri care conțin grupele metilen terminale (CH_2) sînt perpendiculare din cauza rigidității dublelor legături și orientării tetraedrice a valențelor atomilor de carbon.



De aceea o alenă de tipul XYC=C=CXY în care X și Y sînt diferiți, este asimetrică și poate exista în două forme, nesuperpozabile, optic active.

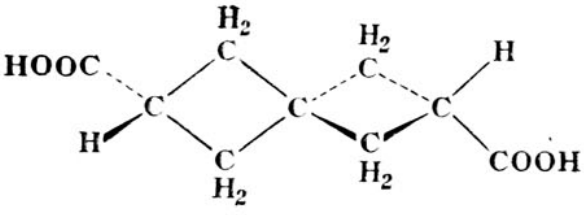


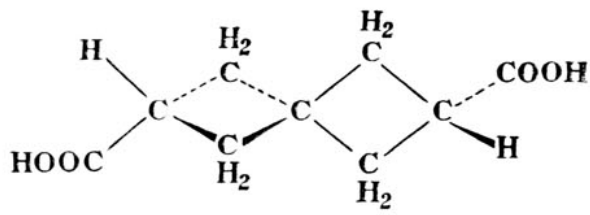


Spiro [2.2] pentan

O altă clasă de compuși biciclici, cu un singur atom de carbon comun, numiți *spirani*, au o structură, datorită configurației tetraedrice a atomului de carbon, ce determină același tip de asimetrie.

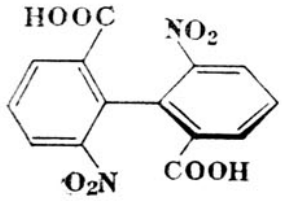
Dacă în cele două cicluri se introduc substituenți diferiți, aceștia se vor afla în planuri diferite, molecula va fi asimetrică și va prezenta activitate optică. De exemplu, acidul spiroheptandicarboxilic.

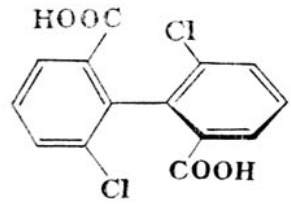




De asemenea, s-a constatat că bifenilul substituit în pozițiile 2 și 6 prezintă activitate optică. Aceasta se datorește frînării rotirii libere în jurul legăturii covalente simple dintre cele două inele benzenice, care așa cum s-a dovedit (prin măsurători de dipolmoment și din date de difracție cu raze X la bifenil) sînt coaxiale.

De exemplu, molecula acidului *o, o'*-dinitrodifenic și a acidului *o, o'*-diclordifenic au o structură nesuperpozabilă pe imaginea lor în oglindă:





Volumul mare al substituenților din pozițiile 2 și 6 limitează rotația liberă a celor două nuclee în jurul axei ce îi unește la un arc de cerc restrîns, molecula neputînd fi plană.

Apariția de enantiomeri (care au conformații diferite) datorită frînării rotirii libere este numită *atropizomerie* (din grecește tropein = a se roti și *a* privativ).

12.3.5. Chiralitatea moleculară

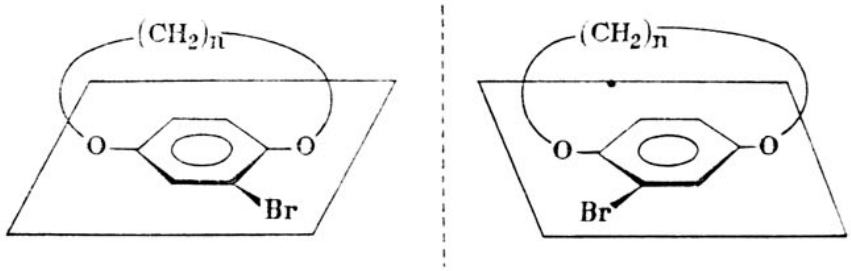
Moleculele nesuperpozabile pe imaginea lor în oglindă se numesc *chirale* iar cele identice cu imaginea lor în oglindă se numesc *achirale* (de la *cheir* = mînă, în limba greacă).

Chiralitatea moleculară este o condiție a existenței enantiomerilor. După natura elementelor geometrice (de chiralitate), la care se raportează neidentitatea, punct, axă și plan, se definește chiralitatea centrală, axială și planară.

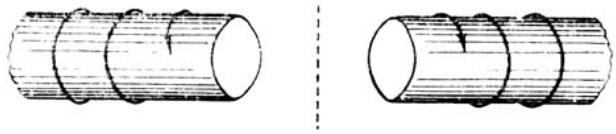
Chiralitatea centrală apare la structura tetraedrică a moleculelor conținînd atomii de carbon sau azot cu radicali diferiți (pag. 324).

Chiralitatea axială este întîlnită, de exemplu, la derivații alenici, unde rotația în jurul axei ce trece prin atomii C=C=C este împiedicată de sistemul de legături π (pag. 329). Chiralitate similară se întîlnește și la unii derivați spiranici (pag. 330) și derivații *orto*- disubstituiți ai bifenilului.

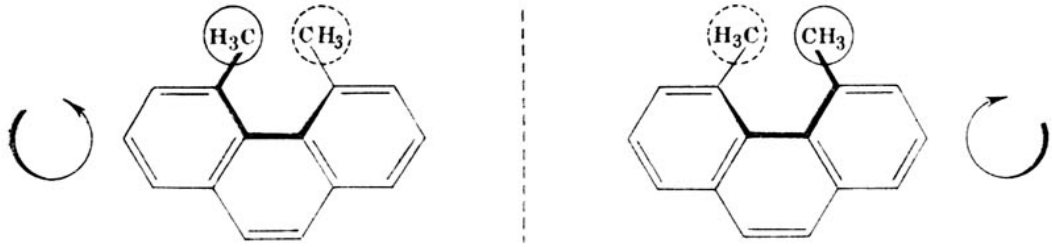
Chiralitatea planară se întîlnește la compușii ale căror molecule prezintă diferențieri într-o singură dimensiune față de plan. De exemplu, la o moleculă (plană) de benzen, trisubstituit, la care se închide un ciclu cu substituenții din *para*:



Se cunosc și molecule chirale care nu au nici unul din cele trei elemente de chiralitate. Chiralitatea lor numită elicoidală se datorește unor elemente structurale caracteristice care diferă prin sensul unui pas de șurub sau sensul unei elice:



Chiralitatea elicoidală se întîlnește de exemplu la fenantrenul substituit în pozițiile 4 și 5. Inelele benzenice rămîn coplanare, dar substituenții interferînd ies din plan într-un sens sau în altul:



12.3.6. Convenția R-S pentru specificarea chiralității moleculare

Între configurația moleculară și felul enantiomerilor, (+) sau (—), neexistînd o relație simplă, pentru notarea configurației moleculelor chirale s-a acceptat în ultima vreme convenția propusă de C a h n, I n g o l d și P r e l o g (1956).

Pentru notarea unei configurații sau conformații chirale se iau în considerare următoarele:

1) Prezența elementelor de chiralitate și a tipului lor (centrală, axială, planară sau elicoidală).

2) Ordinea de succesiune a liganzilor atașați elementului de chiralitate pe baza *regulii standard de succesiune* (în funcție de numărul de ordine, pag. 97).

3) Elementul de chiralitate se privește astfel încît ligandul de ultim rang (cu numărul de ordine cel mai mic) să fie cît mai depărtat de privitor.

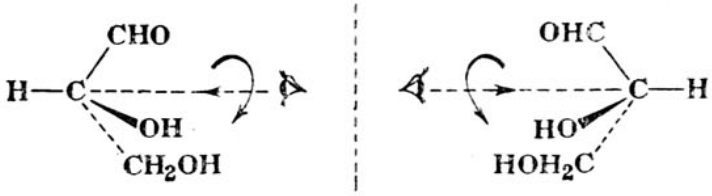
4) Cînd liganzii apropiați de privitor se succed după regula standard *în sensul de rotație al acelor ceasornicului*, configurația *se notează cu simbolul R* iar cînd se succed în *sensul invers* se notează cu *simbolul S* (de la cuvintele latinești *rectus*=dreapta și *sinister* = stînga).

De exemplu, pentru bromclorflormetan specificarea chiralității se realizează astfel:

Configurație R Configurație S

Ordinea de succesiune a liganzilor, după regula standard este în acest caz Br > Cl > F > H.

Frecvent centrul de chiralitate este atașat la doi sau mai mulți liganzi prin atomi de același tip (de exemplu de carbon). La stabilirea ordinii de succesiune are prioritate ligandul care conține în poziția cea mai apropiată elementului de chiralitate un atom cu un număr de ordine superior sau un număr mai mare de atomi cu aceeași valoare superioară a numărului de ordine*. De exemplu, pentru glicerinaldehidă cele două configurații sînt următoarele:



Configurație R (+) Glicerinaldehidă Configurație S (−) Glicerinaldehidă

Se constată că, configurația *R* corespunde (+) glicerinaldehidei iar configurația *S*, (—) glicerinaldehidei. Între convențiile *R-S* și *D-L* (pag. 326) nu există întotdeauna concordanță.

---

* Astfel omologii superiori au prioritate celor inferiori.

Catenele ramificate au prioritate față de cele normale. Un substituent cu configurație D are prioritate față de izomerul său cu configurație L. Substituenții cu legături multiple (C=C, C=C) au prioritate față de cei cu legături simple. Izomerul cis precede izomerul trans.

Convenția *R-S* este riguroasă și determină neechivoc structura căreia îi corespunde, chiar și pentru cazurile în care convenția *D-L* este inaplicabilă.

12.3.7. Sinteza asimetrică

Obișnuit în laborator cînd se urmărește obținerea de compuși optic activi, rezultă racemici. În condiții speciale se pot obține compuși optic activi din compuși simetrici (optic inactivi, folosind reactivi intermediari optic activi fără a aplica o metodă de scindare). Astfel de *sinteze* sînt numite *parțial asimetrice.*

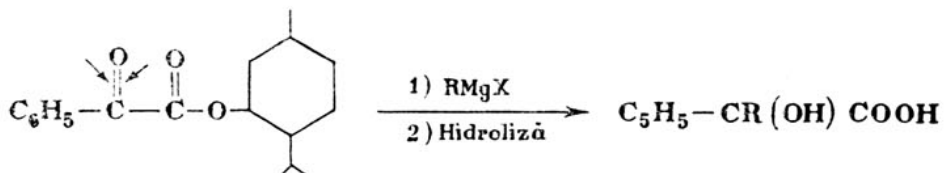
De exemplu, la încălzirea în tub închis a acidului mandelic (fenilhidroxiacetic) obținut prin sinteză, racemic, cu mentol levogir (pag. 541) se esterifică cu viteză mai mare izomerul dextrogir al acidului mandelic. Prin esterificare incompletă, urmată de saponificare se pot separa cei doi enantiomeri; izomerul care se esterifică mai repede se și saponifică mai repede.

Acidul mandelic se poate separa în enantiomeri și prin fermentație (metodă biochimică), *Saccharomyces elipsoidens* consumînd mai repede forma dextrogiră. De aceea sinteza asimetrică vitală poate fi explicată prin simple legi de dinamică chimică.

Prin reducerea cu amalgam de aluminiu a esterilor piruvici, în care alcoolul este optic activ, de exemplu, (—) amilic, (—) mentol etc., urmată de hidroliza esterilor acidului lactic formați, rezultă acid lactic slab levogir.

$$CH_3—CO—COOR \xrightarrow{Al/Hg} CH_3CHOH—COOR \xrightarrow{H^+} CH_3—CHOH—COOH$$

De asemenea, prin adiția reactivilor Grignard la esterii acidului benzoilformic cu alcooli asimetrici ca (—) mentolul și (—) borneolul (pag. 543), urmată de hidroliză s-a reușit să se obțină predominant acid levogir.



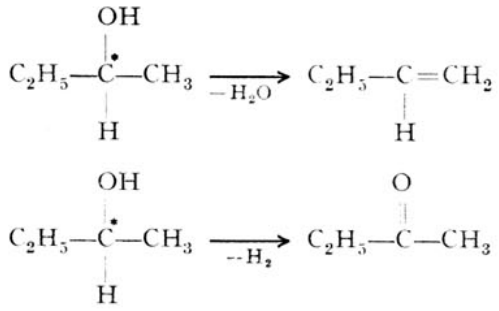
Adiția reactivului Grignard după cele două posibilități se face cu viteze diferite.

Sinteza asimetrică absolută, constă în realizarea de compuși optic activi fără folosirea intermediară a unor reactivi optic activi.

Prin iradierea amestecurilor racemice cu lumină polarizată circular dextrogiră sau levogiră, se obțin produse cu activitate optică. Lumina polarizată circular drept distruge mai repede izomerul levogir, iar cea polarizată circular stîng, pe cel dextrogir (procesul care se petrece nu este de fapt de sinteză ci de analiză).

Folosind catalizatorii asimetrici, cum sînt metalele depuse pe cuarț se pot obține compuși optic activi. De exemplu, alcoolul butilic secundar racemic se poate deshidrata sau dehidrogena pe catalizatori specifici. Dacă aceștia sînt depuși pe cuarț, atunci înainte ca reacțiile de deshidratare sau

dehidrogenare să se fi produs complet se obține și alcool butilic secundar optic activ (întrucît unul din izomeri reacționează cu viteză mai mare).



Sintezele asimetrice absolute realizate în laborator explică formarea pe pămînt a primului compus optic activ, factorii fizici ca lumina polarizată circular și catalizatorii asimetrici existînd înainte de apariția vieții.

12.3.8. Măsurarea activității optice

Unghiurile de rotație a planului luminii polarizate se măsoară cu polarimetrul, folosind lumină monocromatică, de obicei lumină de sodiu (linia *D* a sodiului, $\lambda = 589$ nm).

Unghiul α cu care compușii optic activi deviază planul luminii polarizate depinde de natura compusului cercetat, de grosimea stratului străbătut de lumină, de temperatură și în cazul soluțiilor de concentrația lor.

Activitatea optică a diferiților compuși este caracterizată prin *rotația specifică* notată cu $[\alpha]$ și dată de relația:

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{\alpha}{l \cdot d},$$

în care α este unghiul de deviere, citit la polarimetru, al unui strat de l dm grosime, dintr-un compus pur, cu densitate d (g/1 cm^3), la 25°C.

În cazul soluțiilor intervine concentrația exprimată în grame la 100 ml soluție. Expresia rotației specifice devine:

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{100 \cdot \alpha}{l.c.}.$$

Rotația specifică este definită ca unghiul cu care este deviat planul luminii polarizate, cînd lumina trece printr-un strat de 1 dm grosime al unei soluții de 1 g substanță activă în 1 ml soluție.

Rotația specifică poate varia și cu natura dizolvantului.

Uneori se folosește *rotația moleculară* $[M]_\lambda^t$ (la t°C și folosind lumină cu lungimea de undă λ) care se află înmulțind rotația specifică cu masa moleculară a compusului și împărțind la 100.

$$[M]_\lambda^t = \frac{[\alpha]_\lambda^t \times M}{100}.$$

Valoarea rotației specifice este însoțită și de semnul (+) sau (—) care arată sensul de rotație al luminii polarizate.

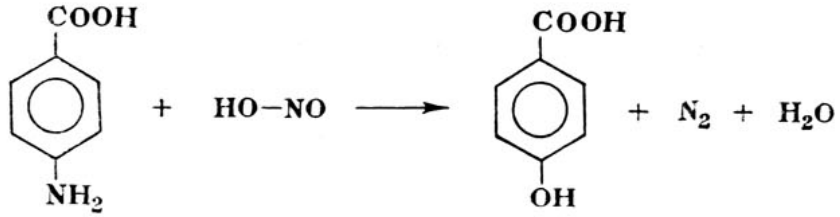
12.4. ACIZI FENOLI

12.4.1. Metode de obținere

Acizii fenoli se pot împărți în două grupe, după cum funcțiunea carboxil este legată direct sau nu de inelul aromatic.

Acizii fenoli (cu grupa carboxil legată direct de nucleul aromatic) se pot obține fie plecînd de la compuși care conțin grupa hidroxil fie de la compuși care conțin grupa carboxil.

1) Prin diazotarea aminoacizilor aromatici, rezultă intermediar, o sare de diazoniu care la descompunerea cu apă trece în acidul fenol corespunzător:



Acid p-aminobenzoic *Acid p-hidroxibenzoic*

2) Prin topirea alcalină a acizilor sulfonici aromatici, cum este acidul sulfonbenzoic, grupa sulfonică este înlocuită de grupa hidroxil (sarea de sodiu, pag. 195).

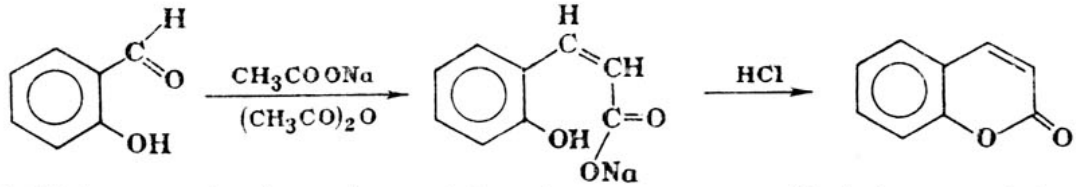
3) Prin reacția fenoxizilor alcalini anhidri cu dioxid de carbon (*Reacția* Kolbe-Schmidt pag. 203).

Dintre acizii arilalifatici cu funcțiunea hidroxil fenolică sînt de menționat acizii *o*-hidroxicinamici care pot exista sub forma a doi izomeri *cis-trans.*

Acid cumaric (trans) *Acid cumarinic (cis)*

Numai forma *trans* este stabilă ca acid. Forma *cis* este cunoscută la săruri alcaline sau esteri.

cis-Hidroxicinamatul de sodiu se poate obține prin reacția dintre aldehida salicilică și un amestec de anhidridă acetică și acetat de sodiu (*reacția* Perkin). Prin încălzirea lui în mediu puternic acid se produce lactonizarea la cumarină, un compus heterociclic (pag. 280):



Acidul cumaric (*trans*) rezultă prin scoaterea acidului cumarinic (*cis*) din sărurile sale, la rece, fără exces de acid.

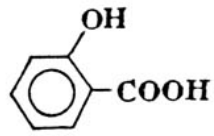
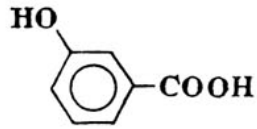
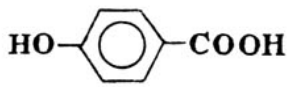
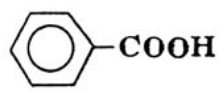
12.4.2. **Proprietăți**

Acizii fenoli sînt compuși cristalini, puțin solubili în apă rece, dar solubili în apă caldă, solubili în alcool și eter. Au atît proprietățile acizilor carboxilici cît și ale fenolilor.

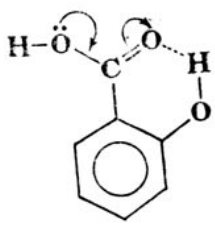
Prezența grupei hidroxil în molecula acizilor hidroxibenzoici are un efect $-I_s$ și $+E_s$ și influențează valoarea constantei de ionizare, care depinde de poziția reciprocă a grupelor hidroxil și carboxil (Tabela 29). În poziția

TABELA 29

Constantele de aciditate ale acizilor monohidroxibenzoici

Acidul	*Formula*	$K_A \cdot 10^{-5}$
o-Hidroxibenzoic		10,6
m-Hidroxibenzoic		8,7
p-Hidroxibenzoic		2,85
Benzoic		6,86

orto grupa hidroxil are un efect mai puternic datorită formării unui chelat ce accentuează conjugarea p-π din grupa carboxil și ușurează desprinderea protonului (constanta de aciditate fiind mai mare decît a acidului benzoic).

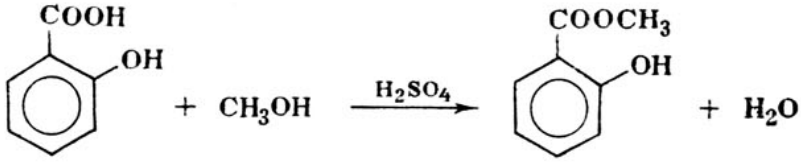


Cînd grupa hidroxil se găsește în poziția *para*, datorită efectului electromer, puternic, respingător de electroni, desprinderea protonului este mai dificilă și constanta de aciditate este mai mică decît a acidului benzoic.

Acizii hidroxibenzoici formează cu carbonații alcalini săruri de tipul $C_6H_4(OH)(COONa)$ iar cu hidroxizii alcalini de tipul $C_6H_4(ONa)(COONa)$.

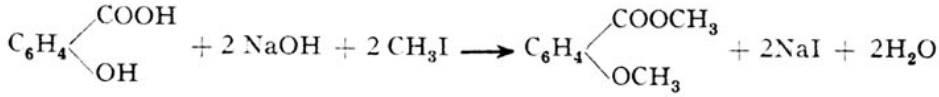
Prin încălzire, acizii fenoli se descompun cu pierderea de dioxid de carbon și formarea de fenoli.

Prin încălzire cu alcooli în prezență de acizi minerali se esterifică grupa carboxil, de exemplu:



Acid salicilic *Salicilat de metil*

Cu halogenurile de alchil, în prezență de hidroxid de sodiu, acizii fenoli formează compuși care conțin atît grupa funcțională eterică cît și cea esterică.



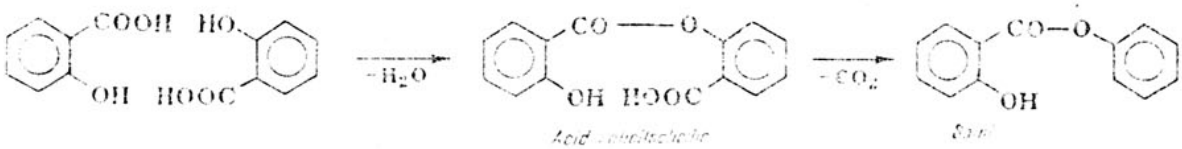
Acizii fenoli dau colorații violete cu clorura ferică, caracteristice fenolilor.

12.4.3. Reprezentanți

Dintre izomerii acidului hidroxibenzoic cel mai important este acidul *o*-hidroxibenzoic sau salicilic.

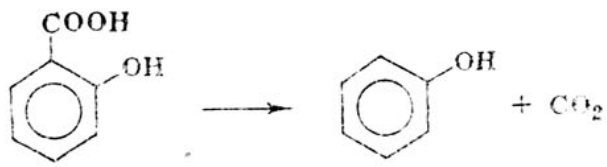
Acidul salicilic se găsește în natură fie liber, fie ca ester metilic în unele uleiuri eterice. Industrial se obține prin metoda K o l b e-S c h m i t t. Este un compus cristalin (*T. t.* 157°C) care sublimează.

Prin încălzire moderată, reacționează cu el însuși cu formare de acid salicilsalicilic, care se decarboxilează trecînd în salicilatul de fenil, numit *salol*.



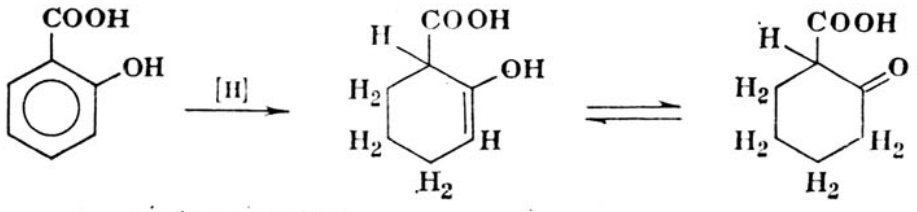
Acid [illegible] *Sal[illegible]*

La încălzire puternică se decarboxilează trecînd în fenol:

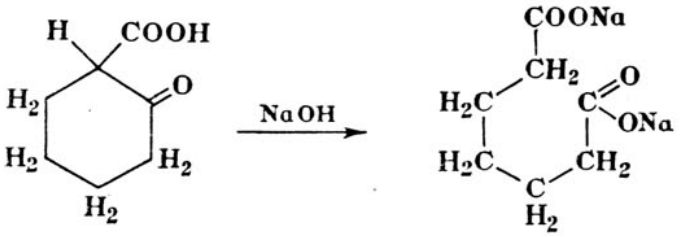


Dacă încălzirea se realizează cu fosgen are loc esterificarea funcțiunii carboxil dintr-o moleculă cu o funcțiune hidroxil din altă moleculă și invers (încrucișat) se formează disalicilida produs cu utilizări terapeutice.

Spre deosebire de fenoli și acid benzoic, acidul salicilic poate fi hidrogenat chiar cu hidrogen născînd rezultat din sodiu și alcool, fără presiune ridicată și catalizatori. Hidrogenarea incompletă conduce la un acid α-cetonic, ciclic a cărei moleculă se scindează apoi cu apa:

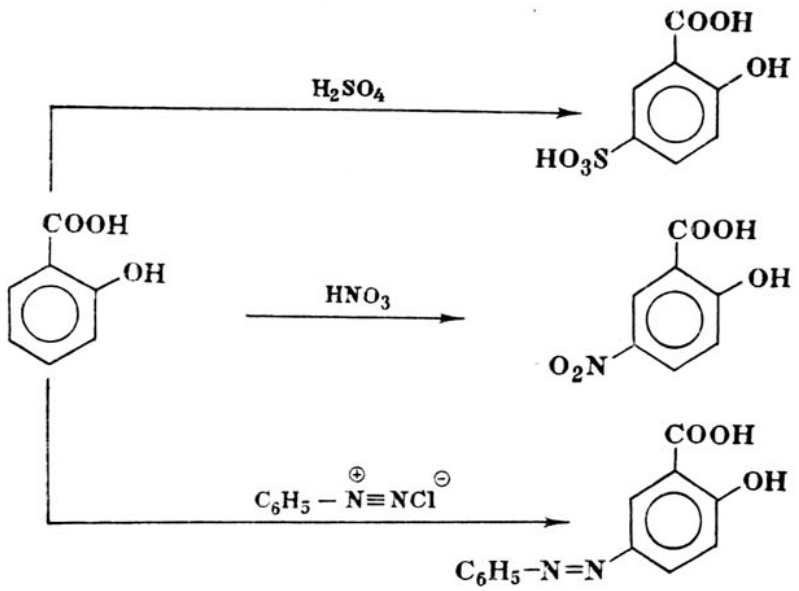


Reacție în mediu alcoolic



Reacție în mediu apos *Pimelat de sodiu*

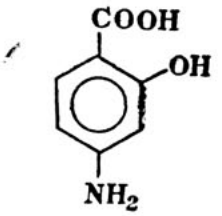
Nucleul benzenic din acidul salicilic este activat de grupa OH, care orientează substituția electrofilă în pozițiile *orto* și *para* și este dezactivat de grupa COOH, care orientează aceeași substituție în pozițiile *meta* (care coincid cu *o*- și *p*- față de grupa OH). De aceea atacul electrofil se poate face în pozițiile 3 și 5 și se realizează frecvent în poziția 5 unde nu există împiedecare sterică, ca în cazul sulfonării, nitrării și cuplării cu compuși diazoici.



Acidul salicilic se folosește în diferite sinteze și, datorită proprietăților sale antiseptice, la conservarea unor alimente și băuturi. În terapeutică este folosit la combaterea reumatismului, ca sare de sodiu sau ca acid acetilsalicilic. Acesta din urmă este folosit și ca antipiretic.

Esterul fenilic al acidului salicilic, *salolul*, este folosit ca antiseptic.

Acidul *p*-aminosalicilic (PAS), care se obține din *m*-aminofenol prin metoda K o l b e-S c h m i t t la Sintofarm-București, este folosit în chemoterapia tuberculozei.



Acid p-aminosalicilic

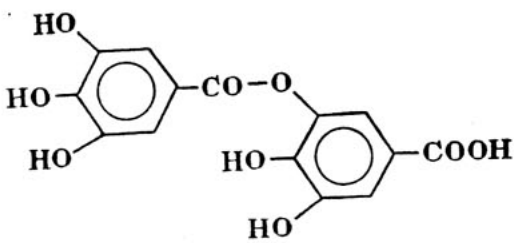
Acidul galic, (3, 4, 5-**trihidroxibenzoic**) $C_6H_2(OH)_3COOH$, se găsește liber în ceai, în coaja de stejar și în gogoșile de ristic de pe frunzele de stejar. Este răspîndit mai ales în taninuri din care se poate obține prin hidroliză acidă sau enzimatică.

Este puțin solubil în apă rece, dar se dizolvă în apă caldă, eter și alcool. Cristalizează cu o moleculă de apă, pe care o pierde la 120°C, iar la 222°C se topește cu descompunere în dioxid de carbon și pirogalol.

Acidul galic este un reducător puternic; reduce soluția F e h l i n g în mediu alcalin și absoarbe oxigen din aer (colorîndu-se în galben-brun).

Cu clorura ferică formează un precipitat albastru-negru, care se dizolvă în exces de clorură ferică cu formarea unei soluții de culoare verde.

Acidul galic poate suferi o reacție de condensare (similară cu a acidului salicilic) cu formarea unui ester cum este acidul *m*-galoilgalic, care are proprietăți asemănătoare cu ale taninurilor naturale.



Acidul galic este utilizat la obținerea pirogalolului, a unor cerneluri și coloranți. Este antiseptic și hemostatic.

Taninurile sînt substanțe care dau cu proteinele și cu alcaloizii precipitate insolubile și imputrescibile, din care cauză se folosesc la tăbăcitul pielor. Ele formează cu apa soluții coloidale, cu gust astringent; cu clorura ferică dau o colorație neagră sau verde care indică prezența fenolilor.

Taninurile naturale au fost împărțite în taninuri hidrolizabile și taninuri condensate.

Taninurile hidrolizabile sînt esteri ai acidului galic cu monozaharidele, cum este glucoza, în care trec prin hidroliză acidă. Taninurile condensate nu sînt esteri cu zaharurile; între nucleele componente se găsesc legături C—C. De aceea se descompun numai prin topire cu hidroxizi alcalini. La încălzire uscată dau pirocatechină.

Taninurile se întîlnesc cu deosebire în coaja de stejar, mesteacăn, de castan sălbatec, molid și a unor arbori exotici, din care se extrag prin tratare cu apă și concentrarea soluțiilor pînă la o consistență siropoasă sau pînă la uscare.

În țara noastră se obțin taninuri naturale din coajă de stejar la fabrica Tanantul-Pitești dar se obțin și tananți sintetici la fabrica SIN-București.

Moleculele *acizilor-aldehide* şi *acizilor-cetone* conţin pe lîngă grupa carboxil şi grupa carbonil. Proprietăţile lor depind de poziţiile reciproce ale celor două grupe funcţionale. Poziţia grupei carbonil faţă de grupa carboxil se notează cu literele alfabetului grecesc, α, β, γ, ...

12.5.1. Metode de obţinere

Metodele de obţinere diferă în funcţie de poziţia reciprocă a funcţiunilor carbonil şi carboxil.

Singurul acid α-aldehidic, acidul glioxilic sau formilformic, HCO—COOH, se poate obţine prin oxidarea etilenglicolului (pag. 189) sau prin hidroliza acidului dicloracetic la 140°C.

Acizii α-cetonici se pot obţine:

1) Prin oxidarea α-hidroxiacizilor

$$R—CHOH—COOH \longrightarrow R—CO—COOH$$

2) Prin hidroliza nitrililor cetonici, care la rîndul lor se pot obţine din clorurile acizilor sau pe alte căi,

$$CH_3—COCl + AgCN \longrightarrow CH_3—CO—CN \longrightarrow \underset{\text{Acid piruvic}}{CH_3—CO—COOH}$$

Acizii β-carbonilici nu se pot obţine în stare liberă deoarece sînt foarte instabili. De exemplu, acidul formilacetic se descompune foarte uşor:

$$HCO—CH_2—COOH \longrightarrow HCO—CH_3 + CO_2$$

Esterii acizilor β-carbonilici sînt mai stabili. De exemplu, acetilacetatul de etil se poate obţine prin condensarea acetatului de etil în prezenţa etoxidului de sodiu (cînd rezultă de fapt esterul acetilacetic sodat).

$$CH_3—COOC_2H_5 + CH_2—COOC_2H_5 + C_2H_5ONa \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3—CO—\overset{\oplus}{\ddot{C}}H—COOC_2H_5\overset{\oplus}{Na} + C_2H_5OH$$

$$\downarrow H^{\oplus}$$

$$CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5$$

Dintre *acizii γ-carbonilici* mai important este *acidul levulic* (γ-cetovalerianic), care se obţine din fructoză (levuloză) prin fierbere cu acid clorhidric concentrat după un mecanism insuficient cunoscut:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{HCl} CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_2—CH_2—COOH + HCOOH + H_2O$$

12.5.2. **Proprietăți**

Acizii α-carbonilici dau toate reacțiile caracteristice grupelor carbonil și carboxil. Se descompun mai greu decît acizii β-carbonilici fiind necesară încălzirea cu acid sulfuric diluat.

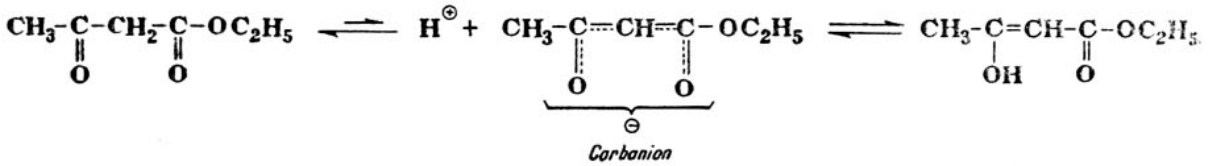
$$CH_3—CO—COOH \longrightarrow CH_3—CHO + CO_2$$

La încălzire cu acid sulfuric concentrat se produce decarbonilarea la grupa carboxil, după cum s-a putut pune în evidență folosind atomi de carbon marcați.

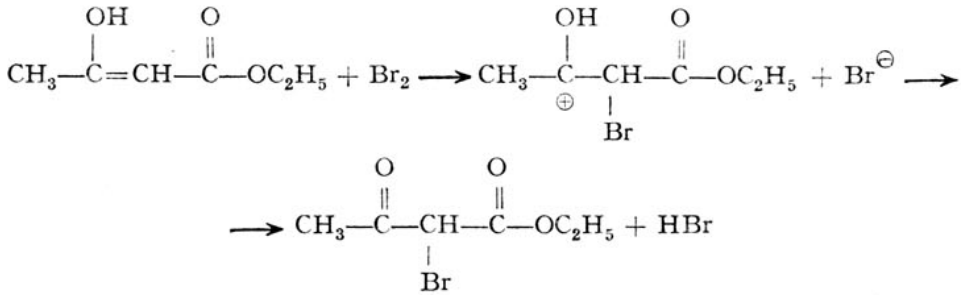
$$CH_3—\overset{14}{C}O—COOH \longrightarrow CH_3—\overset{14}{C}OOH + CO$$

Esterii acizilor β-carbonilici au pe lîngă proprietățile care corespund formulării ce cuprinde funcțiunea carboxil și carbonil și proprietăți care nu corespund acestei formulări. De exemplu, acetilacetatul de etil

$CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_2—COOC_2H_5$ se comportă ca un ester, trecînd prin hidroliză în acid și ca o cetonă, reacționînd cu hidroxilamina, fenilhidrazina sau acidul cianhidric pentru a forma oximă, fenilhidrazonă sau o cianhidrină. Pe lîngă aceste proprietăți acetilacetatul de etil are și alte proprietăți pe care nu le au esterii și cetonele. Astfel, reacționează cu clorura ferică dînd o colorație roșie ca fenolii și decolorează soluția de apă de brom. Aceste proprietăți sînt explicate de existența acetilacetatului de etil în două forme tautomere care se găsesc în echilibru, *cetonă* și *enol*.



Cînd se adaugă, de exemplu, hidroxilamină forma cetonică trece în oximă, echilibrul se deplasează spre această formă și întreaga cantitate de ester acetilacetic se transformă în oximă. Cînd se tratează cu brom, reacționează forma enolică, și echilibrul se deplasează pentru înlocuirea enolului consumat.



Transformările reversibile ale celor două forme (cetonă și enol) fiind foarte rapide separarea lor este dificilă. Forma cetonică a putut fi separată (de L. K n o r r 1911) prin cristalizare dintr-o soluție eterică la —78°C, iar forma enolică a fost obținută din derivatul sodat al esterului acetilacetic, aflat în suspensie în petrol lampant la —78°C, prin tratare cu acid clorhidric uscat. În condiții normale, acetilacetatul de etil se găsește în proporție de 8% în formă enolică.

Scindările esterilor β-cetonici. La încălzire cu acizi sau baze diluate esterii β-cetonici hidrolizează cu formarea alcoolului și a acidului β-cetonic corespunzător, care fiind foarte instabil se decarboxilează. De exemplu, din esterul acetilacetic rezultă acetonă. De aceea reacția este numită *scindare cetonică.*

$$CH_3—CO—CH_2—CO—OC_2H_5 \xrightarrow{HOH} CH_3—CO—CH_3 + CO_2 + C_2H_5—OH$$

Cînd acetilacetatul de etil se tratează cu alcalii concentrate, are loc o scindare care corespunde reacției reversibile de formare (*condensare* C l a i s e n) a sa din acetat de etil, avînd ca rezultat, producerea a două molecule de acid acetic (sub formă de sare). De aceea reacția este numită *scindare acidă.*

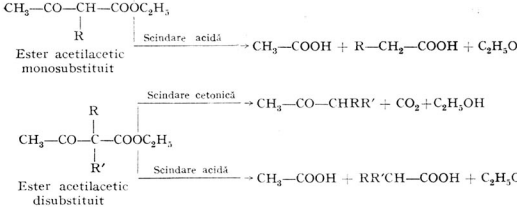
$$CH_3—CO—CH_2—CO—OC_2H_5 \xrightarrow{\overset{\oplus}{K}\overset{\ominus}{OH}} CH_3—COO^{\ominus} + CH_3—COO^{\ominus} + C_2H_5OH$$

$$CH_3—COO^{\ominus} \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3COOH \qquad CH_3—COO^{\ominus} \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3COOH$$

Dacă în loc de alcalii concentrate se folosește etoxidul de sodiu (catalizator) în etanol, în urma scindării, rezultă acetat de etil.

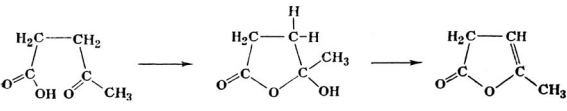
$$CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5 + C_2H_5OH \xrightarrow{C_2H_5O^{\ominus}} 2CH_3—COOC_2H_5$$

Omologii și derivații acetilacetatului de etil suferă scindări similare.



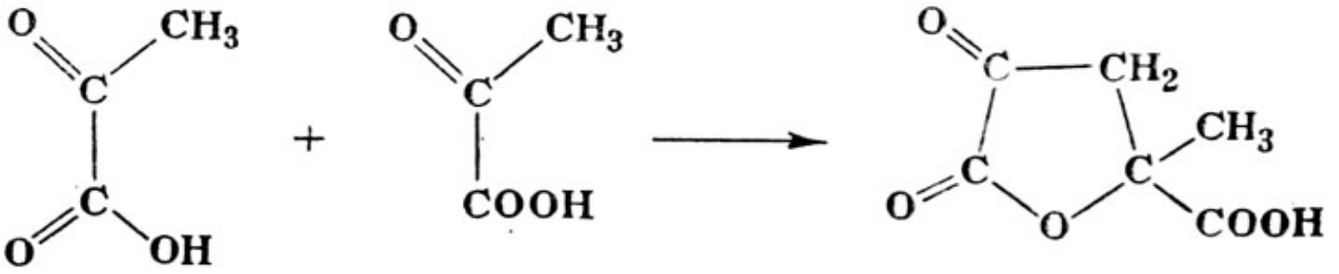
Acizii γ-cetonici, se decarboxilează mai greu decît acizii β-cetonici datorită poziției mai îndepărtate a grupei carbonil de grupa carboxil și deci a unei influențe mai slabe.

Acidul levulic se deshidratează intramolecular trecînd într-o lactonă nesaturată.



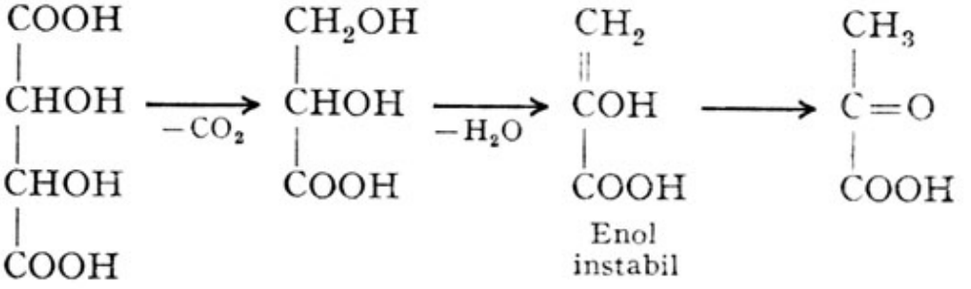
12.5.3. **Reprezentanți**

Acidul piruvic (**α-cetopropionic**) este un lichid (*T.t.* 13,6°C), care începe să se descompună la temperatura de fierbere. În timpul conservării suferă o adiție lentă de tip aldolic, care devine rapidă în prezența acidului clorhidric, conducînd la formarea unei cetolactone.



Datorită prezenței grupei carbonil constanta de ionizare este mai mare la acidul piruvic decît la acidul propionic.

Acidul piruvic se poate obține prin distilarea acidului tartric în prezența unor deshidratanți puternici:



Se poate obține, de asemenea, prin oxidarea acidului lactic, în care trece prin reducere cu zinc și acid clorhidric. Este un produs metabolic al organismului uman și rezultă în fermentația alcoolică (pag. 474). Este folosit ca intermediar în unele sinteze.

Acetilacetatul de etil (**esterul acetil acetic**), $CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5$, se obține prin condensarea acetatului de etil în prezența etoxidului de sodiu (pag. 340). Este un lichid (*T.f.* 181°C) cu miros de flori. Se folosește în numeroase sinteze dintre care interes deosebit prezintă cea a fenazinei și a aminofenazonei.

13

COMPUȘI ORGANICI CU AZOT

Majoritatea *compușilor organici cu azot* pot fi considerați derivați ai unor compuși anorganici ai azotului. De exemplu, *nitroderivații* R—NO_2 se pot considera derivați ai acidului azotic HO—NO_2, *nitrozoderivații* ca derivați ai acidului azotos, HO—NO, iar *aminele* R—NH_2 ca derivați ai amoniacului H—NH_2. Alți compuși organici pot fi considerați *derivați ai hidroxilaminei* H_2N—OH sau ai *hidrazinei* H_2N—NH_2. Unii compuși cum sînt cei cu doi atomi de azot dublu legați între ei R—N=N—R, *azoderivații* nu au corespondenți anorganici.

13.1. NITRODERIVAȚI

13.1.1. Nomenclatură

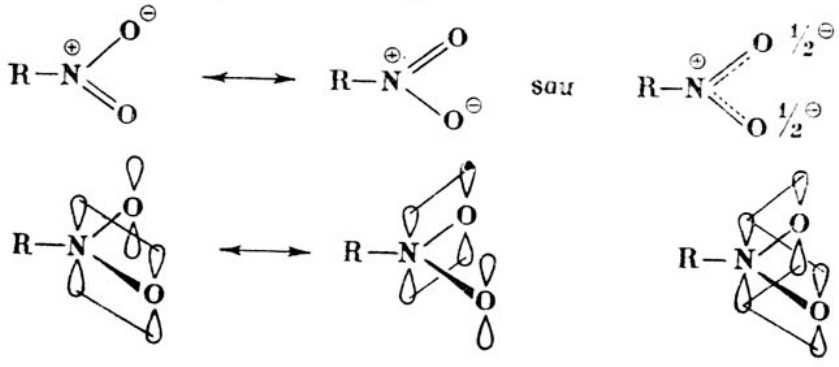
Nitroderivații conțin în molecula lor una sau mai multe grupe nitro —NO_2, atomul de azot fiind legat de un atom de carbon.

După natura atomului de carbon de care este legată grupa nitro se disting nitroderivați primari R—CH_2—NO_2, secundari R_2CH—NO_2 și terțiari R_3C—NO_2.

Denumirea unui nitroderivat se obține prin adăugarea prefixului nitro la numele hidrocarburii de la care derivă, de exemplu, nitrometan, nitrociclohexan, *m*-nitrotoluen, *m*-dinitrobenzen etc. Poziția grupei —NO_2 se indică prin cifre.

13.1.2. Structura grupei nitro

Grupa nitro poate fi formulată ca un hibrid a două structuri de rezonanță echivalente. Structura hibridă are o sarcină pozitivă întreagă la azot și cîte o jumătate de sarcină negativă la oxigen. Aceasta este demonstrată de exis-



tența unui moment electric mic al moleculelor nitroderivaților și de faptul că lungimile celor două legături dintre atomul de azot și atomii de oxigen s-au dovedit a fi egale. Ele au valoare intermediară (1,22 Å) între cea corespunzătoare pentru N=O și aceea pentru N—O. Rezultă că perechea de electroni π din grupa nitro este uniform repartizată între atomul de azot și atomii de oxigen. Extinderea orbitalilor moleculari (reprezentată pe rîndul al doilea) determină proprietăți fizice și chimice deosebite, în primul rînd o stabilitate ridicată echivalînd cu o reactivitate redusă a nitroderivaților.

13.1.3. Metode de obținere

Agenții de nitrare se rezumă la doi: *cationul nitroniu** $NO_2^{\oplus}$, caracteristic pentru reacțiile de nitrare în fază lichidă la temperatură joasă și moleculele de *dioxid de azot* NO_2, care avînd un număr impar de electroni se comportă ca un radical liber și intervine la temperaturi mai înalte în fază lichidă sau fază gazoasă.

Cationul $NO_2^{\oplus}$ se obține prin descompunerea acidului azotic, care în condiții normale trece în $NO_2^{\oplus}$ și $OH^{\ominus}$ în proporție de 3—4%. În prezența acidului sulfuric echilibrul este deplasat aproape complet spre formarea ionului de nitroniu (pag. 133).

Folosirea agentului de nitrare depinde de natura hidrocarburii. Dacă hidrocarbura poate ceda ușor electroni este preferată nitrarea cu ioni $NO_2^{\oplus}$ iar dacă hidrocarbura are atomi cu indice de valență liberă ridicat se utilizează nitrarea cu ajutorul radicalului NO_2.

Hidrocarburile saturate cu atomi de carbon hibridizați sp^3 (electronii concentrați în lungul legăturilor σ) nu pot fi atacate electrofil și de aceea sînt nitrate cu acid azotic sau dioxid de azot la temperaturi ridicate, după un mecanism radicalic.

Hidrocarburile olefinice și aromatice avînd atomi de carbon hibridizați sp^2 pot lega ionul de nitroniu la electronii π.

Prin tratarea ciclohexilbenzenului cu amestec sulfonitric se nitrează numai nucleul aromatic, cel cicloparafinic rămînînd nealterat. Dacă se folosește acid azotic la temperatura sa de descompunere se nitrează numai nucleul ciclohexanic, cel benzenic rămînînd aproape neatins.

Nitrarea hidrocarburilor aromatice este o reacție de substituție electrofilă (pag. 133). În prima fază se formează un complex π cu ionul $NO_2^{\oplus}$ care se situează perpendicular pe planul hidrocarburii aromatice, acolo unde densitatea de electroni a nucleului este maximă.

Variația energiei sistemului în funcție de evoluția fazială a reacției în timp este reprezentată în figura 58.

Reacția avansînd ionul $NO_2^{\oplus}$ ajunge în același plan cu nucleul benzenic (faza *c*) și formează un complex σ mai stabil, legătura π se transformă într-o legătură σ.

---

* După regulile IUPAC. $NO_2^{\oplus}$ este numit *cation nitroil*.

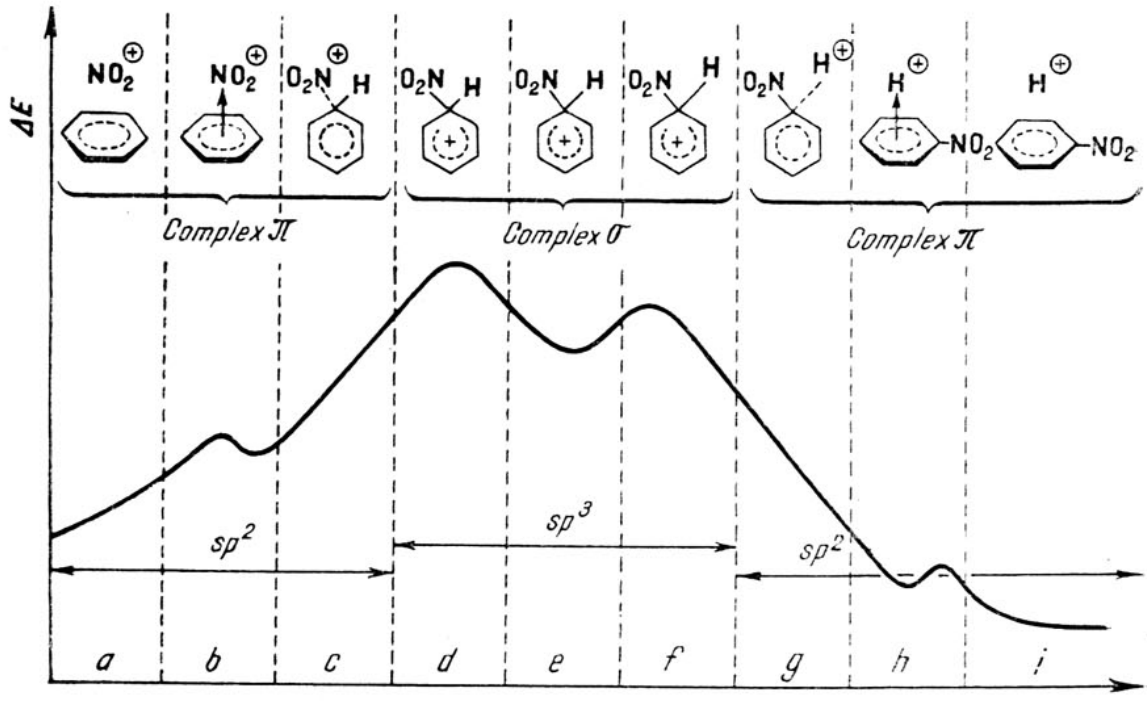
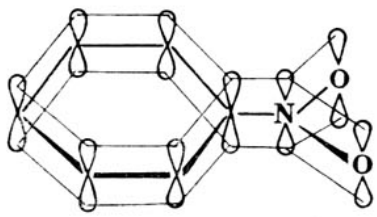


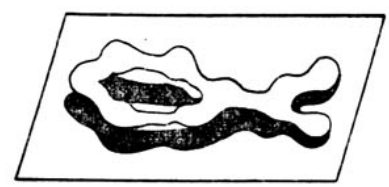
Fig. 58. Fazele reacției de nitrare a benzenului.

Concomitent atomul de hidrogen se deplasează în sens contrar, ajungînd în starea de complex π (faza *h*) după care se rupe ca proton de molecula nitrată (faza *i*). Energetic reacția este avantajată de posibilitatea formării unei legături noi înainte ca cea veche să se fi rupt.

În stadiul de complex σ, starea aromatică este distrusă temporar (*d*, *e* și *f*) cu formarea unui radical pentadienic, care, la temperaturi joase, a fost izolat.

Existența unei grupe nitro (atrăgătoare de electroni) *substituent de ordinul II*, dezactivează nucleul benzenic, molecula sărăcind în electroni în pozițiile *orto* și *para*, sau chiar și în poziția *meta* atomul de carbon este mai sărac în electroni. La derivații aromatici substituiți cu grupa nitro, delocalizarea electronilor π din nucleul aromatic se extinde și asupra grupei nitro formînd un orbital molecular extins. De aceea, pentru nitrarea unui nitroderivat sînt necesare condiții mai energice (creșterea concentrației acidului azotic și a temperaturii).

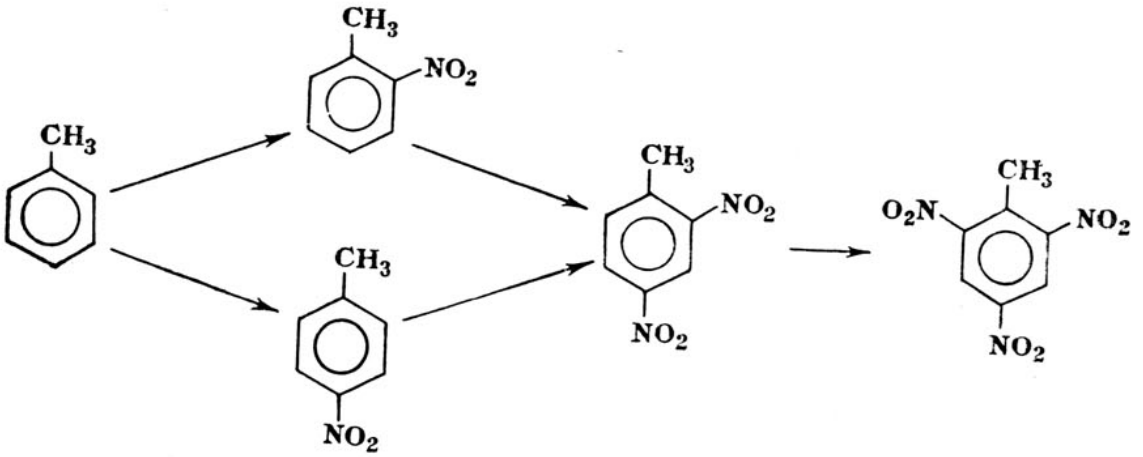




Conjugării extinse i se datorește și o intensificare a culorii.

Substituenții de ordinul I, orientează substituția ulterioară a grupei nitro în pozițiile *orto* și *para*. De exemplu, la nitrarea toluenului rezultă un amestec

de *orto* și *para*-nitrotoluen care trece în condiții mai energice în 2, 4-dinitrotoluen, iar în condiții și mai energice în 2, 4, 6-trinitrotoluen.



Nitrarea alcanilor se realizează cu acid azotic în fază gazoasă, la 400—450°C, după un mecanism radicalic:

$$HNO_3 \xrightarrow{400°C} HO\cdot + \cdot NO_2$$

$$RH + \cdot NO_2 \longrightarrow R\cdot + HNO_2$$

$$RH + HO\cdot \longrightarrow R\cdot + H_2O$$

$\cdot NO_2$ putînd avea structurile:

$$:\ddot{O}-\dot{N}=\ddot{O} \longleftrightarrow \ddot{O}=\ddot{N}-\dot{O}:$$

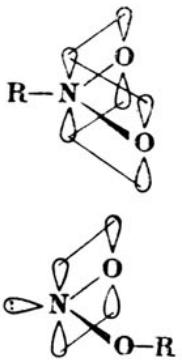
la reacțiile cu radicalul alchil se pot obține:

$$R\cdot + :\ddot{O}-\dot{N}=O \longrightarrow R-NO_2$$

Nitroderivat

$$R^{\bullet} + :\ddot{O}-\ddot{N}=\ddot{O} \longrightarrow R-O-NO$$

Ester al acidului nitros



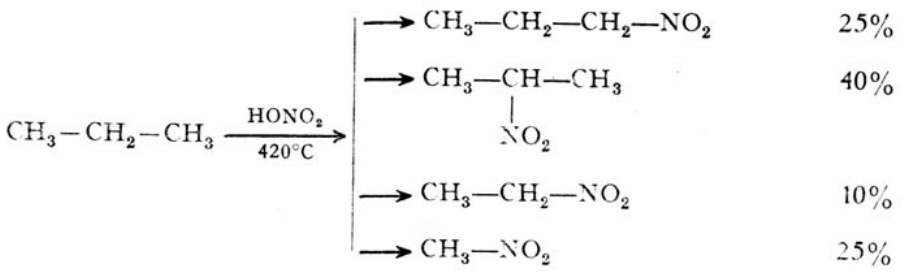
Deși esterii acidului azotos se formează în cantități aproape egale cu nitroderivații, în final se produc numai nitroderivații, datorită stabilității lor mai mari (decît a esterilor) explicată de existența unui orbital molecular extins, în care există o delocalizare a electronilor π de circa 20% și la care participă și grupa alchil printr-un *efect de hiperconjugare*. Esterii acidului nitros se descompun cu formarea de radicali cu un număr mai mic de atomi de carbon.

$$R—ONO \longrightarrow RO\cdot + \cdot NO$$

$$R—O\cdot \text{ (sau } R'—CH_2O\cdot) \longrightarrow R'\cdot + CH_2O$$

$$R'\cdot + \cdot NO_2 \longrightarrow \text{etc.}$$

De exemplu prin nitrarea propanului rezultă:



În general, ca și la clorurare se obțin cu viteze mai mari și în consecință în procente mai ridicate derivații terțiari, față de cei secundari și aceștia în proporții mai mari față de cei primari (1 : 3, 3 : 4,7).

În laborator se pot obține nitroderivații alcanilor prin tratarea derivaților halogenați cu nitrit de argint, sau cu nitrit de sodiu, dacă se folosesc

$$R—I + AgNO_2 \longrightarrow R—NO_2 + AgI$$

solvenți cu putere mare de solvatare ca dimetilformamida sau dimetilsulfoxidul. Și prin aceste metode rezultă și esterii acidului nitros, care se pot separa prin distilare.

13.1.4. Proprietăți fizice

Nitroderivații alifatici sînt lichizi sau solizi, cu temperaturi de fierbere relativ ridicate față de masa lor moleculară. (De exemplu, nitrometanul are *T.f.* 101°C ($M = 61$) în comparație cu acetona care are *T.f.* 56°C ($M = 58$). Solubilitatea în apă și greutatea specifică (mai mare decît a apei) scad odată cu creșterea maselor moleculare a nitroalcanilor. Sînt incolori.

Nitroderivații aromatici au miros specific de migdale amare și sînt colorați slab în galben. Temperaturile de topire și de fierbere cresc cu creșterea numărului de grupe NO_2 în moleculă și totodată crește și capacitatea de a exploda.

13.1.5. Caracterizări spectrale

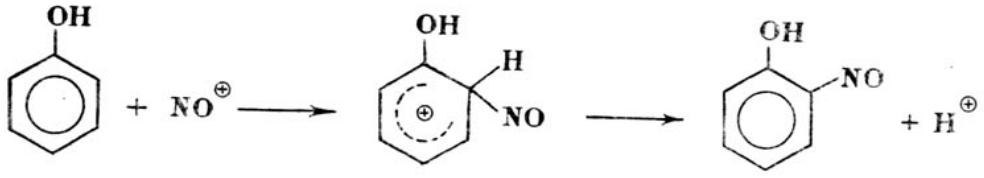
În *infraroșu*, nitroderivații se disting mai ales prin benzile, corespunzătoare vibrațiilor de valență ν_{NO}. La nitroderivații alifatici ν_{NO} simetrice au valori de 1 375—1 275 cm^{-1} iar ν_{NO} antisimetrice de 1 620—1 535 cm^{-1}. La nitroderivații aromatici, datorită conjugării grupei $—NO_2$ cu nucleul aromatic, are loc o scădere a frecvenței, care are valori de 1 370 —1 300 cm^{-1} și respectiv de 1 570—1 490 cm^{-1}.

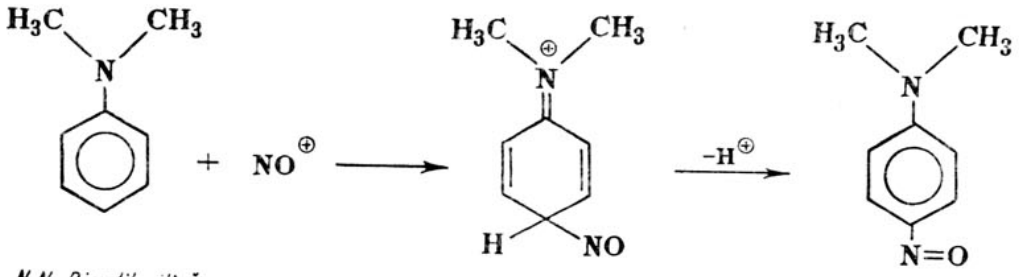
În *ultraviolet* grupa cromoforă N=O produce aceleași tipuri de benzi cu grupa C=O dar la lungimi de undă mai mari datorită reținerii mai slabe a electronilor la atomul de azot (mai electropozitiv decît oxigenul) și în conse-

Ionul de nitrozoniu se formează din acid azotos printr-o reacție de echilibru, care în mediu acid este mult deplasat în favoarea sa.

$$NO^{\oplus} + OH^{\ominus} \rightleftharpoons HNO_2 \rightleftharpoons NO_2^{\ominus} + H^{\oplus}$$

Datorită solubilității și stabilității în apă a cationului de nitrozoniu, reacția de nitrozare a compușilor aromatici se poate realiza în mediu apos.





2) Prin oxidarea derivaților hidroxilaminei cu oxigen născînd se obțin, de asemenea, nitrozoderivați:

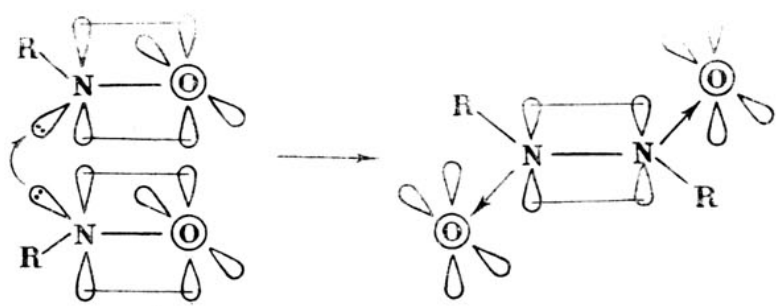
$$\underset{\text{Fenilhidroxilamină}}{C_6H_5—NHOH} + [O] \longrightarrow \underset{\text{Nitrozobenzen}}{C_6H_5—NO} + H_2O$$

13.2.2. Proprietăți fizice

Nitrozoderivații hidrocarburilor inferioare sînt lichizi; cei alifatici colorați în albastru-închis, cei aromatici în verde. Au miros înțepător, neplăcut. Se transformă cu ușurință în dimeri solizi incolori.

Atomul de azot din nitrozoderivați este hibridizat sp^2, electronii neparticipanți găsindu-se într-unul din orbitalii hibridizați. În compușii aromatici are loc delocalizarea electronilor π, care duce la stabilitate.

Absorbția radiațiilor în vizibil este cauzată de promovarea unui electron din perechea de electroni neparticipanți ai atomului de azot în orbitalul de antilegătură π^*, (din grupa cromoforă —NO). Dacă electronii neparticipanți contribuie la o legătură, cum este formarea dimerilor, culoarea dispare.



Prezența dublei legături între atomii de azot este demonstrată de existența a doi stereoizomeri *cis-trans*, de exemplu pentru nitrozometan:

13.2.3. **Proprietăți chimice**

Nitrozoderivații sînt mai reactivi decît nitroderivații din care cauză nu se pot conserva timp îndelungat.

1) Oxidanți ca acidul azotic, apa oxigenată, și permanganatul de potasiu transformă nitrozoderivații în nitroderivați.

$$R{-}NO \xrightarrow{[O]} R{-}NO_2$$

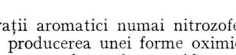
2) Nitrozoderivații se pot reduce cu ușurință la derivați de la hidroxilamină și la amine (pag. 349).

3) Grupa nitrozo, similar cu grupa carbonil, *poate participa la reacții de condensare.* De exemplu:

$$C_6H_5{-}N{=}O + H_2N{-}C_6H_5 \longrightarrow \underset{\text{Azobenzen}}{C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5} + H_2O$$

$$C_6H_5{-}N{=}O + \underset{\text{Fenilhidroxil-amină}}{HOHN{-}C_6H_5} \longrightarrow \underset{\text{Azoxibenzen}}{C_6H_5{-}N{=}N(O){-}C_6H_5} + H_2O$$

4) Nitrozoderivații primari și secundari sînt spre deosebire de cei terțiari și cei aromatici, *instabili, ei izomerizîndu-se cu ușurință în oxime.* Reacția este catalizată de acizi și baze.



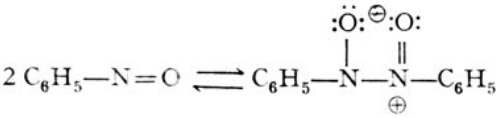
Dintre nitrozoderivații aromatici numai nitrozofenolii și nitrozoanilinele suferă izomerizarea cu producerea unei forme oximice chinoide, care se găsește în echilibru tautomer cu forma benzenoidă.

p-Nitrozofenol *p-Chinonmonoxima*

13.2.4. Reprezentanți

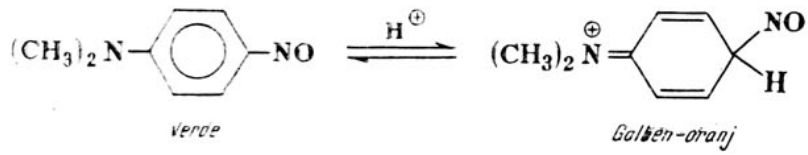
Nitrozociclohexanul C_6H_{11}—NO, se obține industrial prin nitrozarea fotochimică a ciclohexanului folosind clorură de nitrozil, amestec de oxizi de azot și acid clorhidric sau sulfat acid de nitrozoniu (provenit prin absorbția oxizilor de azot în oleum) la temperatură joasă, 20—30°C. Este folosit ca materie primă pentru obținerea policaprolactamei (poliamidă) datorită ușurinței cu care se izomerizează în ciclohexanonoximă C_6H_{10} = NOH.

Nitrozobenzenul, C_6H_5—NO se poate obține prin reducerea nitrobenzenului în mediu alcalin sau prin oxidarea cu acid cromic a fenilhidroxilaminei Nitrozarea directă a benzenului, nu este posibilă, inelul benzenic nefiind suficient de activ. Este un compus solid incolor. În stare de vapori și în soluție are culoarea verde, aflîndu-se ca monomer. (În stare solidă este dimerizat).



p-**Nitrozofenolul** $C_6H_4(OH)$—NO, este un produs cristalin incolor ce se folosește ca intermediar în industria coloranților.

p-**Nitrozodimetilanilina** se găsește sub forma nitrozo numai în soluție cînd are culoare verde. Cu acizii formează săruri galben-oranj cu structură chinonică.



Verde *Galben-oranj*

Are proprietăți antiseptice.

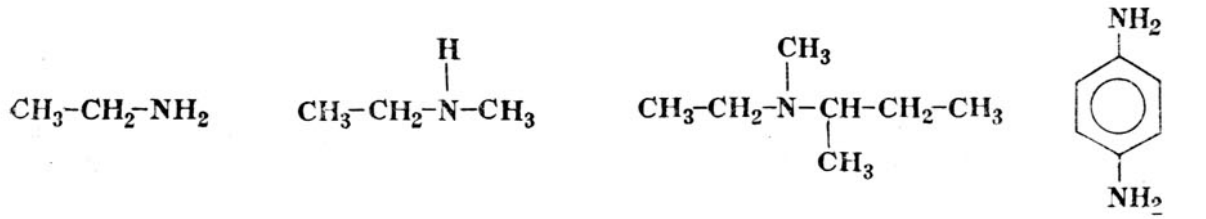
13.3. AMINE

13.3.1. Nomenclatură

Aminele se pot considera ca rezultînd prin înlocuirea atomilor de hidrogen din amoniac prin radicali ai hidrocarburilor substituiți sau nu. Aminele primare, RNH_2, provin prin înlocuirea unui singur atom de hidrogen, cele secundare R_2NH, prin înlocuirea a doi atomi de hidrogen, iar cele terțiare R_3N, prin înlocuirea a trei atomi de hidrogen.

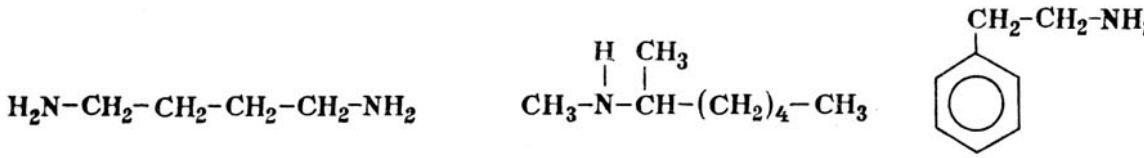
După natura radicalilor legați de atomul de azot, se disting amine alifatice (alchil-, cicloalchil-, amine), amine aromatice (aril-amine) și arilalifatice care conțin în molecula lor nuclee aromatice, dar atomul de azot este legat de un atom de carbon dintr-un radical alifatic (ca în benzilamină).

Denumirea aminelor se obține folosind sufixul *amină*, precedat de numele radicalului:



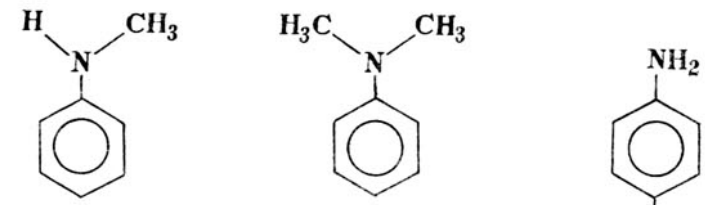
Etilamină *Metiletilamină* *Metiletil-sec-butilamină* *p-Fenilendiamină*

Pentru denumirea aminelor cu structură mai complicată se folosește prefixul *amino* (sau N-metilamino, N, N-dimetilamino etc.) înaintea denumirii hidrocarburii de bază:



1,4-Diaminobutan *2-(N-metilamino)heptan* *1-Fenil-2-aminoetan*

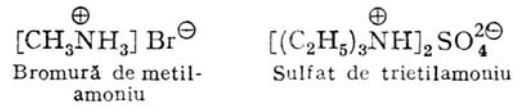
Aminele aromatice, la care atomul de azot este legat direct de un nucleu aromatic, sînt denumite ca derivați ai celei mai simple amine aromatice, *anilina:*



N-Metilanilină *N,N-Dimetilanilină* *p-Nitroanilină*

Aminotoluenii au denumiri speciale de *toluidine.*

Compușii cu azot tetracovalent sînt considerați ca derivați de substituție ai ionului amoniu $NH_4^{\oplus}$ și se denumesc prin înlocuirea sufixului *amină* cu sufixul *amoniu.* De exemplu:



Bromură de metilamoniu — Sulfat de trietilamoniu

13.3.2. Metode de obținere

1) Prin reducerea nitroderivaților (cu deosebire a celor aromatici pag. 349), a nitrililor (pag. 310) a amidelor, oximelor și a derivaților de hidrazină (pag. 379) *rezultă amine.*

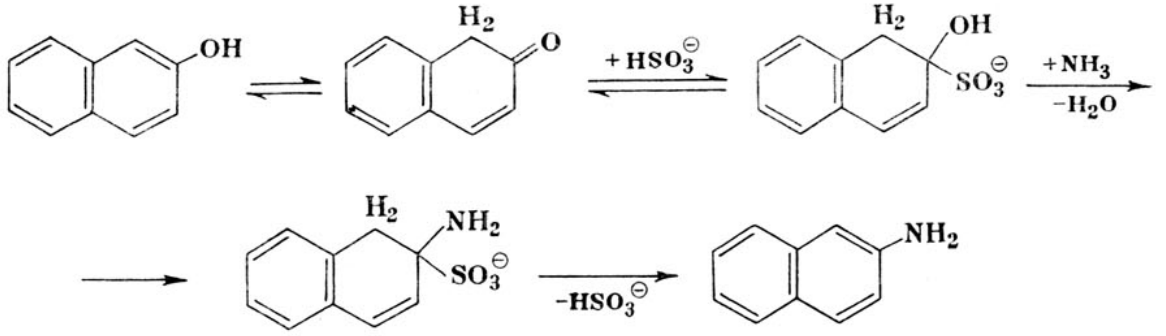
2) Prin trecerea amoniacului și a vaporilor de alcooli peste alumină (Al_2O_3), catalizator, la 300°C, *rezultă un amestec de amine primare, secundare și terțiare* care se separă prin distilare fracționată. Metoda este avantajoasă pentru obținerea aminelor alifatice inferioare.

$$R—OH + NH_3 \longrightarrow RNH_2 + H_2O$$

$$2\,R—OH + NH_3 \longrightarrow R_2NH + 2H_2O$$

$$3\,R—OH + NH_3 \longrightarrow R_3N + 3H_2O$$

β-Naftilamina, care nu se poate obține prin reducerea nitroderivatului corespunzător (întrucît nitrarea naftalinei are loc în poziția α, pag. 144), rezultă la încălzirea β-naftolului cu o soluție de amoniac și sulfit de amoniu. Are loc probabil formarea intermediară a unui compus bisulfitic care derivă de la forma cetonică a β-naftolului:



3) Radicalii alchil pot fi introduși direct în molecula amoniacului prin acțiunea halogenurilor de alchil asupra amoniacului, urmată de tratarea cu hidroxizi alcalini. Se formează în prima fază a reacției, datorită electronilor neparticipanți de la atomul de azot, o sare de amoniu:

$$CH_3—CH_2—Br + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{Bromură de etilamoniu}}{[CH_3—CH_2—\overset{\oplus}{N}H_3]\,Br^{\ominus}} \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{Etilamină}}{CH_3—CH_2—NH_2}$$

Sarea de amoniu, poate reacționa și cu amoniacul luat în exces, cu formarea alchilaminei libere:

$$(CH_3—CH_2—\overset{\oplus}{N}H_3)\,Br^{\ominus} + NH_3 \rightleftharpoons CH_3—CH_2—NH_2 + NH_4^{\oplus}Br^{\ominus}$$

Aminele primare reacționează în faza următoare cu halogenura de alchil formînd săruri de amoniu secundare, care în exces de amoniac trec în amina secundară corespunzătoare.

Aceasta mai departe reacționînd cu halogenura de alchil și amoniac trece în trialchilamină.

$$CH_3—CH_2—NH_2 + CH_3—CH_2—Br \longrightarrow [(CH_3—CH_2)_2\overset{\oplus}{N}H_2]\,Br^{\ominus} \xrightarrow[-HBr]{} (CH_3—CH_2)_2NH$$

$$(CH_3—CH_2)_2NH + CH_3—CH_2—Br \longrightarrow ([CH_3—CH_2)_3\overset{\oplus}{N}H]\,Br^{\ominus} \xrightarrow[-HBr]{} (CH_3—CH_2)_3N$$

Trialchilaminele pot reacționa cu încă o moleculă de derivat halogenat formînd săruri cuaternare de amoniu:

$$(CH_3—CH_2)_3N + CH_3—CH_2—Br \longrightarrow [(CH_3—CH_2)_4\overset{\oplus}{N}]\,Br^{\ominus}$$

Dacă se lucrează cu un exces de amoniac în amestecul de produse de reacție predomină amina primară, iar dacă halogenura de alchil este luată în exces predomină sarea cuaternară de amoniu.

Prin tratarea sărurilor cuaternare de amoniu cu oxid umed de argint rezultă baze cuaternare de amoniu:

$$[(CH_3—CH_2)_4\overset{\oplus}{N}]\,Br^{\ominus} + AgOH \longrightarrow [(CH_3—CH_2)_4\overset{\oplus}{N}]\,OH^{\ominus} + AgBr$$

Bazele cuaternare de amoniu sînt baze tari, asemănătoare cu hidroxizii alcalini.

Prin încălzire bazele cuaternare de amoniu se descompun încet, astfel:

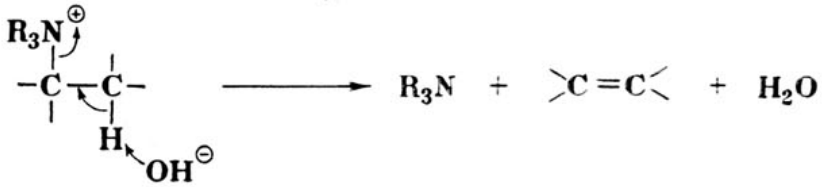
$$[(CH_3)_4\overset{\oplus}{N}]\,OH^{\ominus} \longrightarrow CH_3—OH + (CH_3)_3N$$

Dacă unul din radicali este mai mare decît radicalul metil, atunci, la încălzire puternică, rezultă pe lîngă amina terțiară și o olefină, de exemplu, din hidroxidul de trimetilamilamoniu, rezultă trimetil amină, amilenă și apă:

$$[C_6H_{11}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3]\,OH^{\ominus} \xrightarrow{125°C} (CH_3)_3N + C_5H_{10} + H_2O$$

Această descompunere, numită *eliminare* Hofmann, este folosită ca metodă de obținere a unor olefine.

Reacția decurge analog cu dehidrohalogenarea halogenurilor de alchil (pag. 164). Ionul hidroxid smulge un ion de hidrogen de la carbon, rezultînd apă, o amină terțiară și o dublă legătură C=C.



Alchilarea directă se poate folosi și la alchilarea aminelor primare pentru a obține amine secundare și a celor secundare pentru a obține amine terțiare. Prin această metodă se pot obține amine cu radicali diferiți.

$$C_6H_5NH_2 + ClCH_3 \longrightarrow C_6H_5NHCH_3 + HCl$$

$$C_6H_5NHCH_3 + ClCH_3 \longrightarrow C_6H_5N(CH_3)_2 + HCl$$

Aminele secundare se pot obține și prin tratarea aminei primare corespunzătoare cu clorhidratul ei la 300°C. De exemplu, se poate obține difenilamină din anilină și clorhidrat de anilină.

$$C_6H_5NH_2 + Cl^{\ominus}H_3\overset{\oplus}{N}—C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5—NH—C_6H_5 + \overset{\oplus}{N}H_4Cl^{\ominus}$$

13.6.1. Monoarilhidrazine

Fenilhidrazina este principalul reprezentant al acestei clase. Ea se poate obține prin reducerea clorurii de benzendiazoniu cu clorură stanoasă sau cu sulfit de sodiu.

$$C_6H_5-\overset{\oplus}{N}\equiv NCl^{\ominus} \xrightarrow{[H]} C_6H_5-NH-NH_2 + HCl$$

La reducerea cu Na_2SO_3 are loc un schimb de ioni ce duce la formarea sulfitului de diazoniu care se izomerizează în benzendiazosulfonat de sodiu. Acesta se reduce cu dioxid de sulf la fenilhidrazinsulfonatul de sodiu care prin hidroliză acidă pune în libertate fenilhidrazina.

$$C_6H_5-\overset{\oplus}{N}\equiv NCl^{\ominus} \xrightarrow[-NaCl]{NaOSO_2Na} C_6H_5-\overset{\oplus}{N}\equiv\overset{\ominus}{N}OSO_2Na \longrightarrow C_6H_5-N=N-SO_3Na \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{[H]} C_6H_5-NH-NH-SO_3Na \xrightarrow[100°C]{H_2O} C_6H_5-NH-NH_2 + NaHSO_4$$

Fenilhidrazina este un lichid incolor (*T.t.* 20°C, *T.f.* 241°C) care se descompune la temperatura de fierbere. Proaspăt distilată (la vid) este slab galbenă, dar se colorează repede în roșu-brun prin oxidare la aer. Este foarte toxică.

În funcție de natura reactivilor cu care vine în contact, fenilhidrazina are caracter acid sau bazic, se comportă ca un reducător sau ca un oxidant slab.

Datorită grupei $-NH_2$ în care electronii azotului nu se mai găsesc sub influența electronilor π din nucleul benzenic, fenilhidrazina este o bază mai puțin slabă decît anilina. Ea dă săruri de tipul $C_6H_5-NH-\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$ solubile în apă.

Fenilhidrazina reacționează cu sodiul, manifestînd un caracter acid, cu formarea unui derivat sodat care poate fi alchilat:

$$C_6H_5-NH-NH_2 \xrightarrow{Na} C_6H_5-\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{N}}a-NH-NH_2 \xrightarrow[-NaX]{RX} C_6H_5-\underset{R}{N}-NH_2$$

Formarea derivatului sodat este explicată de faptul că formarea anionului $C_6H_5-\overset{\ominus}{N}-NH_2$ a cărei sarcină intră în conjugare cu electronii din nucleu, este favorizată față de a anionului $C_6H_5-NH-\overset{\ominus}{N}H$.

Prin hidrogenare în mediu acid (Zn+HCl) sau luînd hidrogen de la alți compuși, fenilhidrazina trece în anilină și amoniac dovedind proprietăți slab oxidante.

$$C_6H_5-NH-NH_2 \xrightarrow{[H]} C_6H_5-NH_2 + NH_3$$

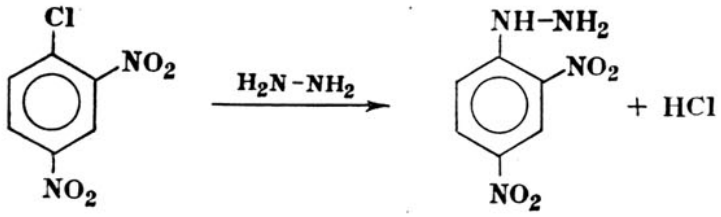
Oxidîndu-se ușor, fenilhidrazina reduce soluția F e h l i n g și azotatul de argint amoniacal.

$$C_6H_5—NH—NH_2 \xrightarrow{H_2O_2} C_6H_6 + N_2 + 2H_2O$$

Cu aldehidele și cetonele, la încălzire, fenilhidrazina în soluții acetice formează fenilhidrazone (pag. 236) frumos cristalizate, cu temperaturi de topire caracteristice. Cu hidrații de carbon formează osazone (pag. 454).

Fenilhidrazina este utilizată ca reactiv analitic pentru compușii carbonilici și la sinteza fenazonei (pag. 501).

Tot ca reactiv analitic pentru identificarea și dozarea compușilor carbonilici se utilizează și 2,4-dinitrofenilhidrazina (compus cristalin de culoare roșie, *T.t.* 197°C) care se obține printr-o substituție nucleofilă la 2,4-dinitroclorbenzen folosind ca reactant nucleofil hidrazina.



2,4-Dinitrofenilhidrazina formează cu compușii carbonilici 2,4-dinitrofenilhidrazone care cristalizează mai ușor, au temperaturi de topire mai ridicate și sînt mai stabile decît fenilhidrazonele.

13.6.2. Diarilhidrazine

Diarilhidrazinele nesimetrice se obțin prin reducerea nitrozaminelor ca nitrozodifenilamina și se folosesc ca reactivi pentru compușii carbonilici.

$$(C_6H_5)_2NH \xrightarrow{HNO_2} (C_6H_5)_2N—N=O \xrightarrow{[H]} (C_6H_5)_2N—NH_2 + H_2O$$

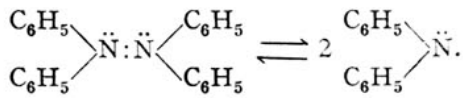
Diarilhidrazinele simetrice, ca hidrazobenzenul, se obțin prin reducerea compușilor azoici (pag. 377) și prin reducerea parțială a nitroderivaților aromatici. Sînt compuși solizi, incolori, insolubili în apă. În mediu puternic acid suferă transpoziția benzidinică (pag. 377).

13.6.3. Tetraarilhidrazine

Tetrafenilhidrazina se obține prin oxidarea difenilaminei cu permanganat de potasiu, în soluție de acetonă.

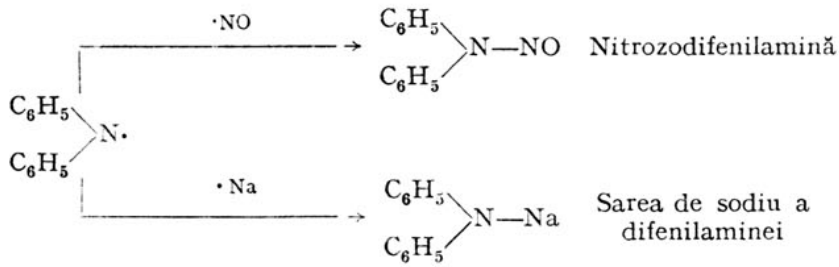
$$(C_6H_5)_2NH + [O] + HN(C_6H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2N—N(C_6H_5)_2 + H_2O$$

Este un compus cristalin incolor. Prin dizolvare în toluen și încălzire (la 80°C) se colorează în verde-brun, din cauza disocierii în radicali liberi. La răcire culoarea dispare în urma asocierii radicalilor.



Prezența de grupe CH_3O— sau $(CH_3)_2N$— în pozițiile *para* ale nucleelor benzenice, stabilizează radicalii, compușii respectivi fiind disociați în soluție și la temperatura camerei.

Existența radicalilor liberi a fost pusă în evidență prin reacții cu radicalul ·NO sau cu sodiu.



13.7. OXIME

Oximele sînt considerate *derivați funcționali ai aldehidelor și cetonelor* întrucît rezultă prin condensarea acestora cu hidroxilamina (pag. 235), iar prin hidroliză regenerează compusul carbonilic din care provin.

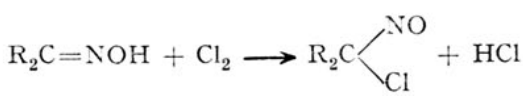
Condensarea compușilor carbonilici cu hidroxilamina constituie o metodă de obținere a oximelor. Practic se folosește o sare a hidroxilaminei (clorhidrat, sulfat) din care se pune în libertate hidroxilamina prin tratare cu carbonat sau hidroxid de sodiu în soluție apoasă sau alcoolică.

Prin izomerizarea nitrozoderivaților rezultă, de asemenea, oxime (pag. 354).

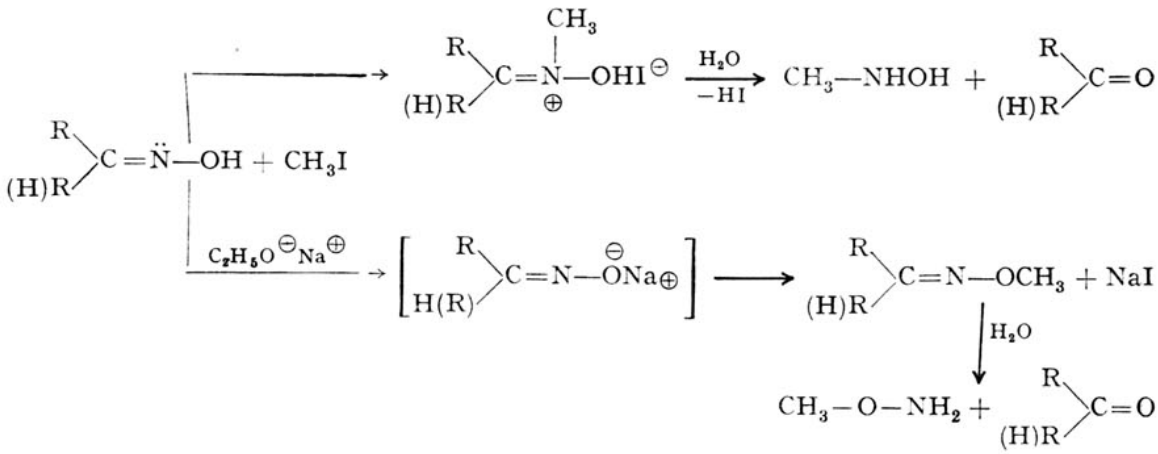
Oximele sînt compuși lichizi sau solizi, uneori cristalizați, cu temperaturi de topire joase. Cei inferiori sînt solubili în apă. Datorită azotului din moleculă oximele au caracter slab bazic, formînd cu acizii minerali săruri. De exemplu, cu acidul clorhidric uscat formează clorhidrați, $R_2C{=}\overset{\oplus}{N}OH_2\overset{\ominus}{Cl}$, care hidrolizează ușor cu refacerea oximei. La încălzire hidroliza înaintează pînă la compusul carbonilic.

Datorită grupei hidroxil, oximele au caracter slab acid dizolvîndu-se în hidroxizi alcalini.

Oximele dau reacții de adiție la dubla legătură C=O. Adiționînd acid cianhidric se formează hidroxilaminonitrili, R—CH(NHOH)CN. Adiția de clor sau brom conduce la clor sau bromnitrozoderivați.



Prin tratarea oximelor cu halogenuri de alchil, în funcție de condiții, rezultă derivați N-alchilați sau O-alchilați care prin hidroliză conduc respectiv la derivați N-alchilați și O-alchilați ai hidroxilaminei:



Cetoximele se pot acetila cu anhidrida acetică:

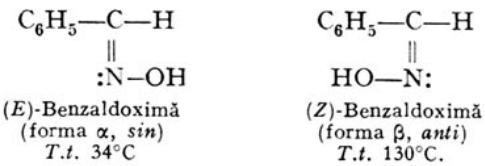
$$R_2C{=}NOH + O(OCCH_3)_2 \longrightarrow R_2C{=}N{-}O{-}COCH_3 + CH_3COOH$$

Aldoximele, care sînt mai reactive, nu pot fi acetilate deoarece sînt deshidratate de către anhidrida acetică cu formarea de nitrili

$$R{-}CH{=}N{-}OH + O(OCCH_3)_2 \longrightarrow R{-}\underset{H}{C}{\equiv}N{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 \longrightarrow R{-}C{\equiv}N + CH_3{-}COOH$$

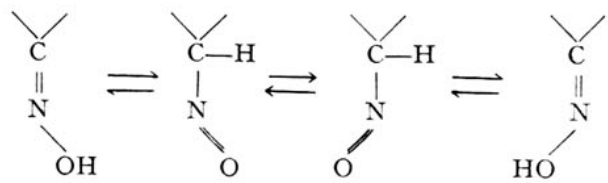
Datorită dublei legături C=N, care frînează rotirea liberă, oximele prezintă o izomerie geometrică analoagă cu cea a alchenelor. Se definesc aldoxime *sin* cele la care grupa hidroxil se află de aceeași parte cu atomul de hidrogen al grupei carbonil și aldoxime *anti* cele cu configurația opusă. Izomerii cetoximelor sînt notați cu *Z* și *E* întrucît definirea prin *sin* și *anti* este ambiguă (necesitînd stabilirea priorității substituenților).

Proprietățile fizice și chimice sînt diferite la izomerii oximelor. De exemplu



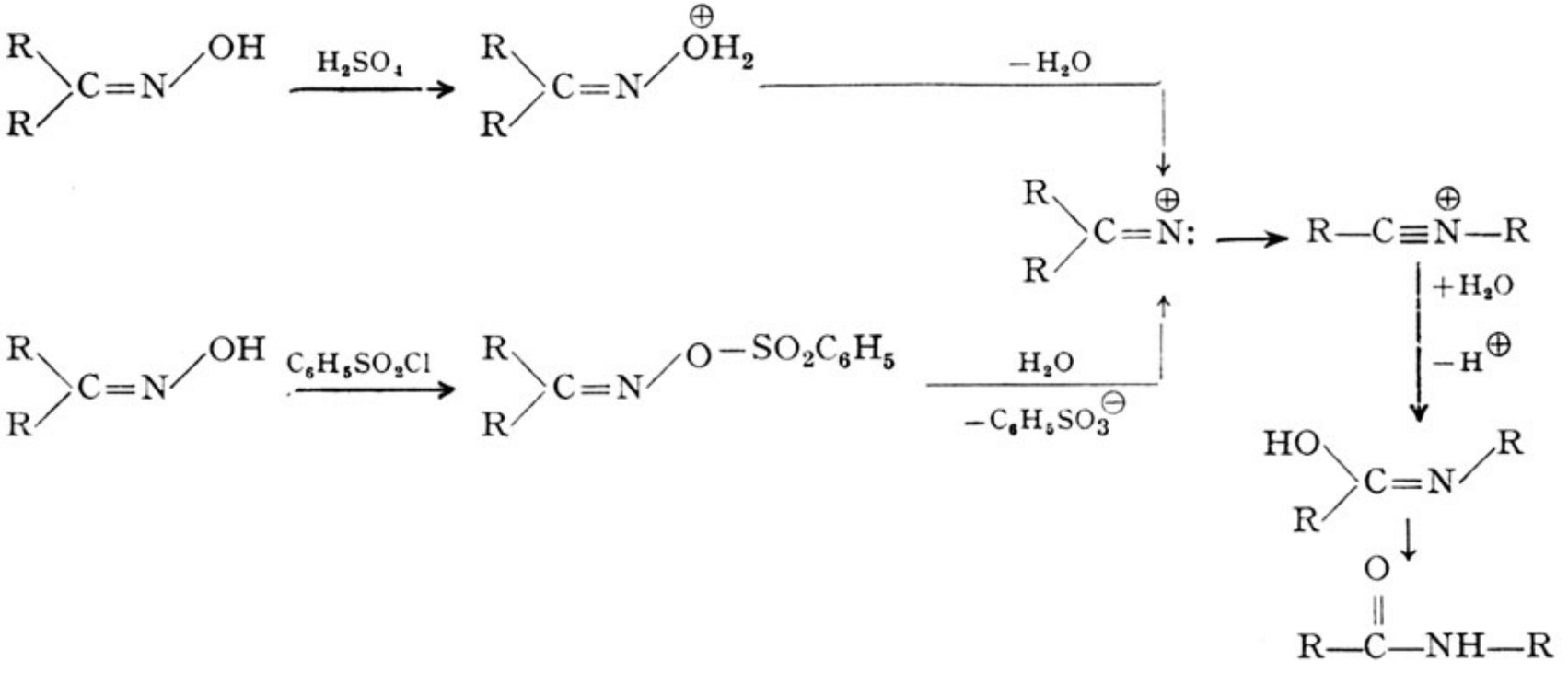
De la izomerii β se elimină mai ușor apa (cu formarea de nitrili) decît de la izomerii α.

Între cele două forme se poate stabili un echilibru tautomer, trecerea de la o formă la alta făcîndu-se, probabil, prin intermediul unui nitrozoderivat.



Transpoziția cetoximelor (*transpoziția* B e c k m a n). La tratarea cetoximelor cu anhidridă acetică, clorură de acetil, pentaclorură de fosfor, arilsulfocloruri în piridină, cu clorură de aluminiu, acid sulfuric sau cationiți are loc o transpoziție intramoleculară cu formarea de amide substituite la azot.

Viteza transpoziției fiind proporțională cu tăria acidului se consideră că se formează intermediar acidul conjugat al oximei, $R_2C{=}N{-}\overset{\oplus}{O}H_2$, care se deshidratează trecînd într-un cation, $R_2C{=}N^{\oplus}$, asemănător cu ionii de carboniu. Același cation se formează și în cazul folosirii arilsulfoclorurilor în piridină; intermediar se formează un ester sulfonic care ionizează.



Pentru acest mecanism de transpoziție intramoleculară pledează și următoarele constatări experimentale: Oxigenul amidelor rezultate provine din solvenți și nu din oxima inițială, iar grupa care migrează își păstrează (dacă are) activitatea optică. (Nu suferă *inversia* W a l d e n).

Oximele sînt folosite la caracterizarea și dozarea aldehidelor și cetonelor (pag. 235).

14

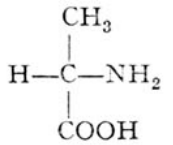
COMPUȘI BIFUNCȚIONALI CU GRUPE FUNCȚIONALE DIFERITE

14.1. AMINOACIZI

14.1.1. Nomenclatură

Aminoacizii pot fi considerați ca derivați ai acizilor mono sau policarboxilici în care unul sau mai mulți atomi de hidrogen sînt înlocuiți cu grupe NH_2.

Denumirea aminoacizilor se obține prin adăugarea prefixului amino la numele acidului, precizînd totodată poziția grupelor amino față de grupele carboxil prin cifre sau litere grecești. De exemplu:



Acid 2-aminopropanoic sau α-aminopropanoic (α-alanină)

Cînd grupa amino se găsește într-o catenă la capătul opus grupei carboxil, poziția ei se notează cu ω. Majoritatea aminoacizilor au denumiri speciale.

Clasificarea aminoacizilor se poate face după natura radicalului pe care sînt grefate cele două grupe funcționale. Se deosebesc astfel aminoacizii alifatici în care grupele funcționale sînt legate de o catenă alifatică, în moleculă putînd exista și nuclee aromatice, aminoacizi aromatici și heterociclici.

După numărul de grupe amino sau carboxil din moleculă, se disting:

— acizi monoamino-monocarboxilici, care pot reacționa atît ca acizi cît și ca baze dar au caracter neutru;

— acizi monoamino-dicarboxilici, cu caracter acid și

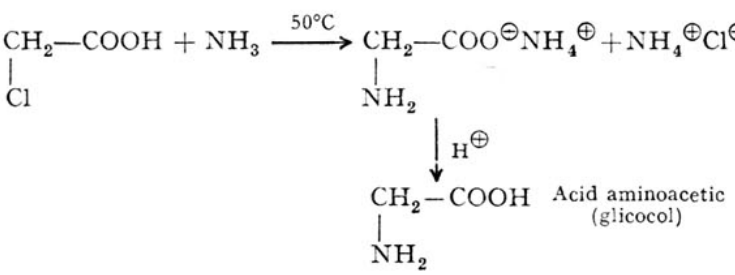
— acizi diamino-monocarboxilici cu caracter bazic.

Importanță deosebită au α-aminoacizii care sînt produși de hidroliză ai proteinelor și peptidelor.

14.1.2. Metode de obținere

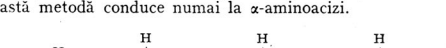
1) Prin hidroliza proteinelor cu acid clorhidric sau acid sulfuric s-au obținut 20—25 de aminoacizi (tab. 31).

2) Prin aminarea acizilor halogenați, ca de exemplu, acidul monocloracetic,

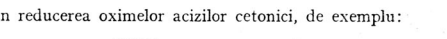


De la acizi β, γ etc. halogenați se obțin β, γ — etc. aminoacizi.

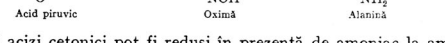
3) Prin acțiunea amoniacului asupra cianhidrinelor, aldehidelor și cetonelor. Această metodă conduce numai la α-aminoacizi.



4) Prin reducerea oximelor acizilor cetonici, de exemplu:

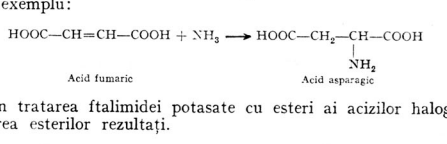


Aceiași acizi cetonici pot fi reduși în prezență de amoniac la aminoacizii corespunzători:



5) Prin adiția amoniacului la dubla legătură a acizilor dicarboxilici nesaturați, de exemplu:

6) Prin tratarea ftalimidei potasate cu esteri ai acizilor halogenați și saponificarea esterilor rezultați.



14.1.3. Proprietăți fizice

Aminoacizii sînt compuși incolori, cristalini, cu temperaturi de topire mult mai ridicate decît ale acizilor corespunzători. De exemplu, glicocolul are *T.t.* = 232°C față de acidul acetic pentru care *T.t.* = 16,6°C. Nu pot fi

distilați deoarece se descompun la temperatura de topire. Sînt solubili în apă și puțin solubili sau insolubili în solvenți organici. Unii dintre ei au gust dulce.

Cei douăzeci de aminoacizi care intră în compoziția proteinelor au toți configurație *L*, adică au grupa NH_2, în reprezentarea prin formule plane, în partea stîngă (configurație asemănătoare cu a aldehidei *L*-glicerice).

Există și aminoacizi cu configurație *D* (care au grupa NH_2 în partea dreaptă).

Cel mai simplu aminoacid, glicocolul, nu are activitate optică. Începînd cu alanina, datorită prezenței atomului de carbon asimetric, apare activitate optică.

L (+) alanină — *D* (−) alanină

L-Alanina rotește planul luminii polarizate spre dreapta și de aceea se notează cu (+).

Unii dintre aminoacizii naturali, care în soluție apoasă sînt levogiri sau dextrogiri, în soluție de acid clorhidric își pot schimba semnul activității optice.

14.1.4. Caracterizări spectrale

Datorită comportării diferite în soluție a aminoacizilor, în funcție de condiții, spectrele infraroșii diferă și ele în funcție de condițiile experimentale. Astfel, în stare solidă sau în soluție apoasă, la punctul izoelectric spectrele vor corespunde absorbțiilor grupelor $\overset{\oplus}{N}H_3$ și $COO^{\ominus}$, în mediu bazic, pe lîngă benzile datorate grupei $COO^{\ominus}$ vor fi prezente și benzile corespunzătoare grupei NH_2, iar în mediu acid benzile de absorbție corespunzătoare grupelor $\overset{\oplus}{N}H_3$ și COOH.

Grupei $\overset{\oplus}{N}H_3$ îi corespunde o vibrație de valență antisimetrică ce determină o bandă de absorbție lată la 3 130—3 030 cm^{-1} și o vibrație de valență simetrică cu o bandă slabă la 3 000—2 000 cm^{-1}.

Pentru grupele $\diagup\!\!\diagdown\overset{\oplus}{N}H_2$ și $\diagup\!\!\diagdown\overset{\oplus}{N}H$ din aminoacizii substituiți la azot, absorbțiile se produc la 2 700—2 250 și respectiv 2 450 cm^{-1}.

Grupei $COO^{\ominus}$ îi corespund, o bandă datorată vibrației antisimetrice, intensă, la 1 600—1 560 cm^{-1} și o bandă mai puțin intensă la 1 410 cm^{-1}.

---

* În general compușii din seria *L* rotesc planul luminii polarizate spre stînga iar cei din seria *D* spre dreapta. *L* și *D*-alanina sînt unele din excepții.

Grupei NH_2 îi corespund benzile de la 3 500—3 300 cm^{-1}, care apar la sărurile aminoacizilor pe lîngă benzile grupei $COO^{\ominus}$.

Grupei COOH îi corespunde o bandă numai în clorhidrații α-aminoacizilor monocarboxilici.

14.1.5. Proprietăți chimice

Aminoacizii au proprietăți chimice determinate de prezența celor două grupe funcționale —COOH și $—NH_2$. Astfel, ei pot da săruri atît cu acizii cît și cu bazele, *sînt amfoteri*. În medii neutre există sub formă de săruri interne, numite zwitterioni *(amfioni)* sau *ioni dipolari*.

$$H_3N^{\oplus}—CH_2—COO^{\ominus}$$

Existența acestor ioni explică solubilitatea în apă și nevolatilitatea aminoacizilor.

Aminoacizii nu sînt nici acizi tari nici baze tari. De exemplu, o soluție de glicocol în apă poate conține patru specii care se găsesc în echilibru dinamic.

$$\overset{\oplus}{N}H_3CH_2COOH \underset{+H^{\oplus}}{\overset{-H^{\oplus}}{\rightleftharpoons}} NH_2CH_2COOH \rightleftharpoons \overset{\oplus}{N}H_3CH_2COO^{\ominus} \underset{+H^{\oplus}}{\overset{-H^{\oplus}}{\rightleftharpoons}} NH_2CH_2COO^{\ominus}$$

Proporția speciilor moleculare depinde de *p*H. În mediu acid, aminoacidul se transformă într-un cation, care sub acțiunea curentului electric migrează la catod.

În mediu bazic aminoacidul se transformă într-un anion, care migrează spre anod.

Prin adăugarea unui acid sau a unei baze, *pH*-ul aminoacidului nu se schimbă mult, datorită comportării sale. De aceea, aminoacizii se folosesc ca soluții tampon.

La o anumită valoare a *p*H-ului, caracteristică pentru fiecare aminoacid (de exemplu, pentru glicocol 6,1) valoare numită *punct izoelectric*, moleculele aminoacidului nu migrează în cîmpul electric întrucît se găsesc sub formă de zwitterioni (amfioni).

Punctul izoelectric al acizilor monoaminomonocarboxilici se găsește la un *p*H diferit de 7 datorită ionizării mai puternice a grupei —COOH decît a grupei $—NH_2$.

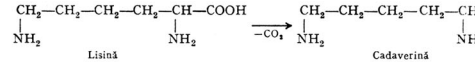
Acizii monoaminodicarboxilici au punctul izoelectric la un *p*H corespunzător unui mediu foarte acid în timp ce acizii diaminomonocarboxilici la un *p*H corespunzător unui mediu bazic.

Proprietăți chimice datorate grupei —COOH

1) Cu PCl_5 se transformă în cloruri.

2) Se pot decarboxila la încălzire cu solvenți inerți cu temperatură de fierbere ridicată cu formarea de amine. În organism decarboxilarea este

catalizată de enzime, numite decarboxilaze și conduce la amine cu rol biologic important.



Lisină — Cadaverină

3) Cu alcoolii în mediu acid, aminoacizii formează esteri, care avînd grupa —COOH blocată sînt mai bazici decît aminoacizii inițiali.

Proprietăți chimice datorate grupei $—NH_2$

1) Cu clorurile și anhidridele acizilor se acilează.

2) Cu sulfat de metil $(CH_3)_2SO_4$, sau alt agent de alchilare, *se obțin N-alchil derivați.*

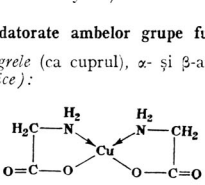
3) Cu acidul azotos reacționează similar ca aminele (pag. 363), de exemplu:

$$H_2N—CH_2—COOH + HNO_2 \longrightarrow HO—CH_2—COOH + N_2 + H_2O$$

Reacția este folosită pentru dozarea grupelor $—NH_2$ libere, măsurîndu-se azotul produs (*metoda* Van Slyke).

Proprietăți chimice datorate ambelor grupe funcționale

1) Cu unele metale grele (ca cuprul), α- și β-aminoacizii *formează săruri complexe interne (chelatice):*

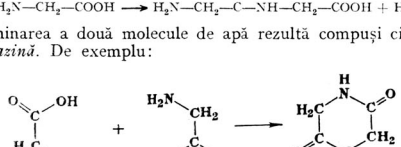


2) La încălzire aminoacizii suferă transformări ce depind de poziția relativă a celor două grupe funcționale.

α-Aminoacizii pot elimina o moleculă de apă intermolecular cu formarea unei *dipeptide,* în care se găsește o legătură amidică, de exemplu din două molecule de glicocol se obține glicil-glicina:

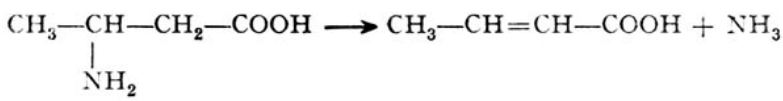
$$2\,H_2N—CH_2—COOH \longrightarrow H_2N—CH_2—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—NH—CH_2—COOH + H_2O$$

Prin eliminarea a două molecule de apă rezultă compuși ciclici derivați de la *piperazină.* De exemplu:

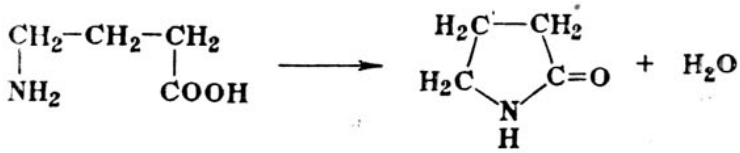


2,5-Dicetopiperazină

β-Aminoacizii elimină amoniac intramolecular cu formarea de acizi α, β-nesaturați:

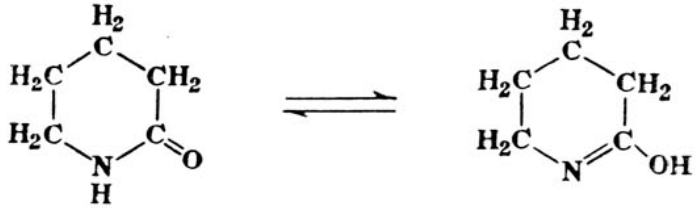


γ- și δ-Aminoacizii elimină ușor apă intramolecular între grupele funcționale, similar cu hidroxiacizii, cu formare de lactame:



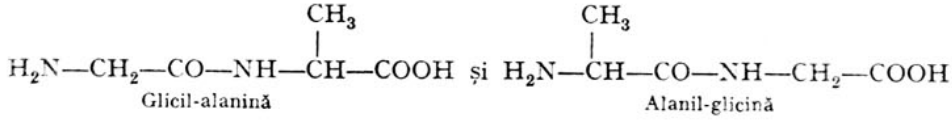
δ-Butirolactamă

Lactamele pot exista în două forme tautomere:



Lactamă *Lactimă*

3) Prin eliminarea de apă între două sau mai multe molecule de aminoacizi, identici sau diferiți rezultă *peptide*. De exemplu, din glicocol și alanină pot rezulta două dipeptide.

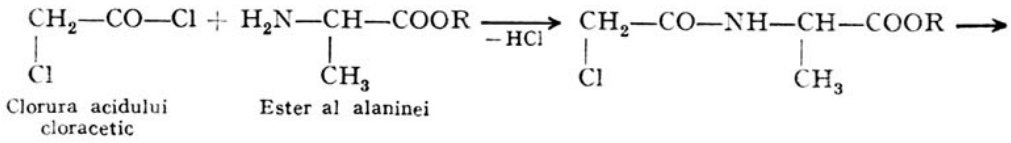


Glicil-alanină Alanil-glicină

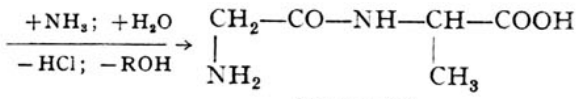
Se formează legături amidice —C(=O)—N(H)— numite peptidice.

După numărul de aminoacizi din peptide se disting: *oligopeptide* (cu 2-9 aminoacizi), *polipeptide* (cu 10—100 aminoacizi) și *macropeptide* (cu mai mult de 100 aminoacizi).

Reacția de condensare a aminoacizilor cu eliminare de apă fiind endotermă, pentru sintetizarea de peptide se folosesc derivați ai aminoacizilor mai bogați în energie, cum sînt clorurile acizilor. De exemplu, se realizează reacția halogenurii unui acid α-halogenat cu un ester al unui aminoacid în solvenți organici. Esterul rezultat este supus unei hidrolize atente, urmată de substituirea atomului de halogen cu o grupă amino prin tratare cu amoniac.



Clorura acidului cloracetic Ester al alaninei

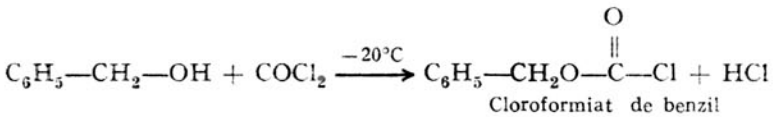


Glicilalanină

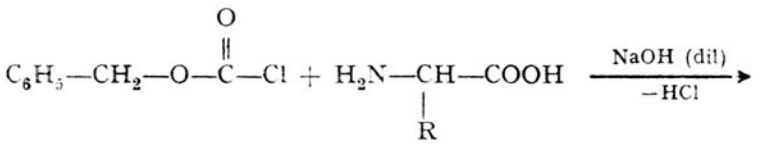
Prin tratarea dipeptidei rezultate cu PCl_5, se obține clorura acidului care prin condensare cu esteri ai aminoacizilor formează o tripeptidă.

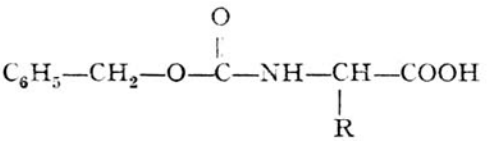
Reacția poate fi continuată, masa moleculară a peptidelor crescînd corespunzător.

O altă cale de sinteză a peptidelor constă în protejarea grupei amino dintr-un aminoacid, cu ajutorul cloroformiatului de benzil. Acesta se obține la rîndul său din reacția alcoolului benzilic cu fosgenul (în toluen ca solvent):

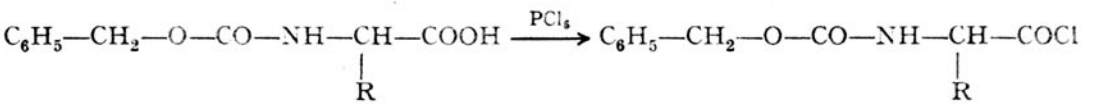


Cloroformiat de benzil

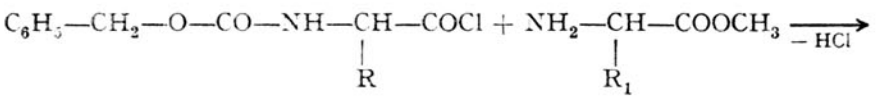


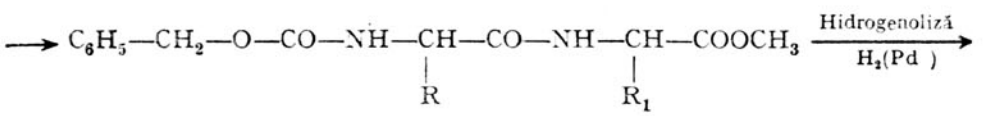


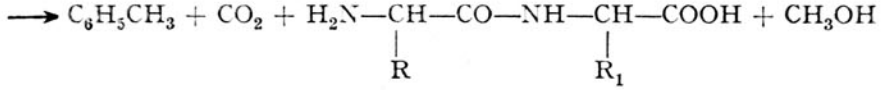
N-carbobenziloxiaminoacidul rezultat este transformat în clorura acidului sau azidă, care poate reacționa cu esterul unui aminoacid.



Pentru îndepărtarea grupei protectoare carbobenziloxi și formarea peptidei, produsul de condensare este hidrogenat catalitic.

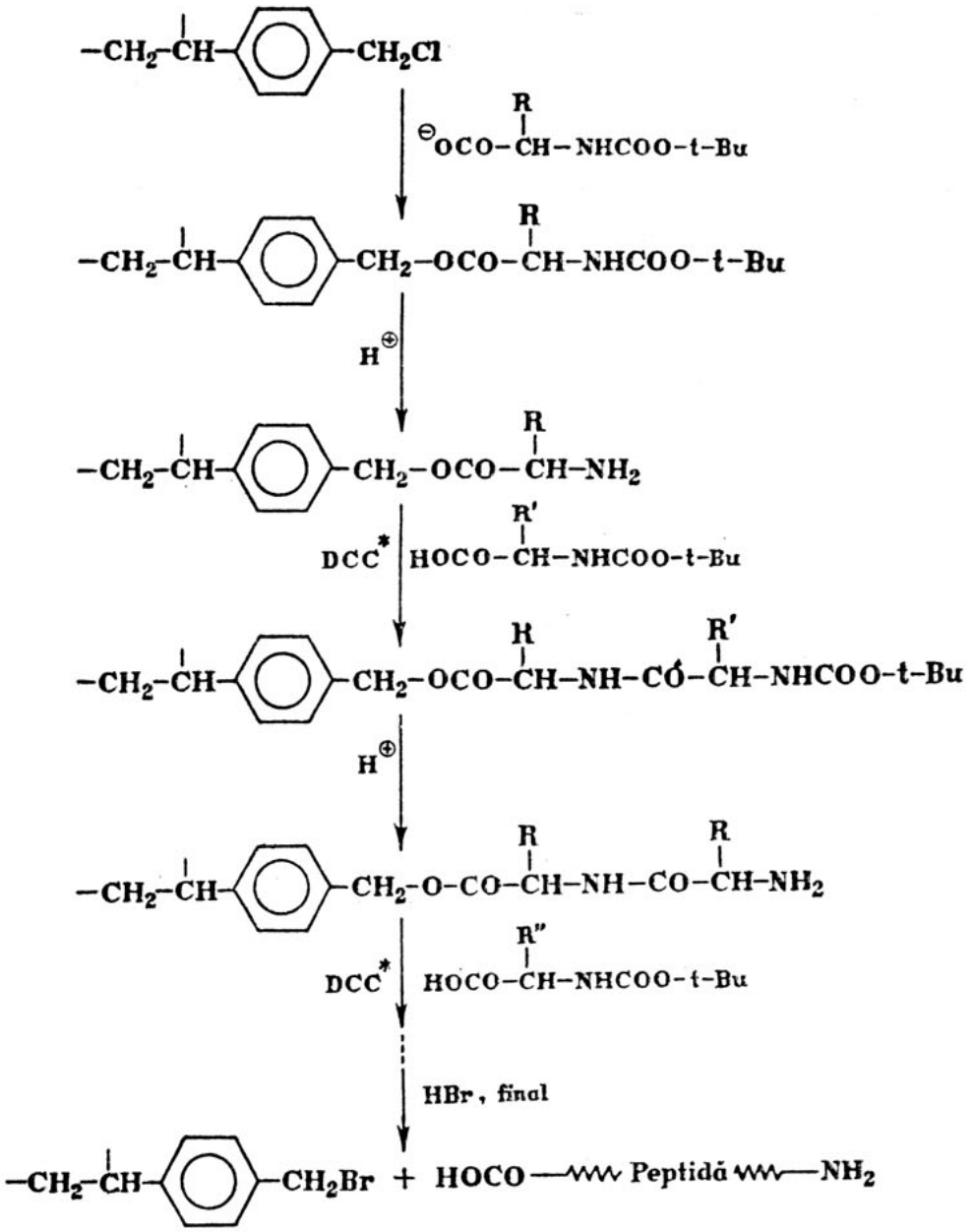






Sinteza peptidelor pe un suport solid, se realizează mai repede (în cîteva zile). Se folosesc ca suporți polimeri solizi sub formă de granule cum este polistirenul clorometilat. În prima fază un aminoacid (cu grupa amino protejată), reacționează cu grupa clorometil cu formarea de ester. Se spală granulele. Urmează deblocarea grupei amino și adiția altui aminoacid protejat și activat. Se produce iarăși deblocarea și o cuplare, etc. încît pe suportul solid se pot realiza 10—20 adiții de aminoacid. În final granulele de polimer sînt tratate cu un acid tare (de exemplu, HBr) care produce scindarea legăturilor C—O de la atomii de carbon benzilici cu punerea în libertate a peptidei.

Celula vie realizează cu viteze mari sinteze de polipeptide, cu ajutorul enzimelor, catalizatori (tot cu structură polipeptidică) în mediu apos, neutru, la presiune și temperatură normală.



Peptidele sînt solubile în apă; sînt electroliți amfoteri dar cu un caracter acid mai accentuat, decît aminoacizii. Prin tratare cu acizi sau cu baze suferă hidroliza cu formarea de aminoacizi.

14.1.6. Reprezentanți

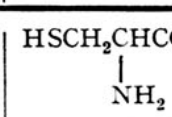
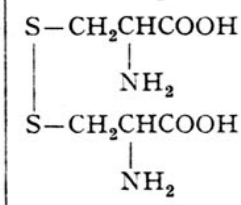
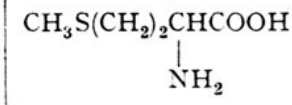
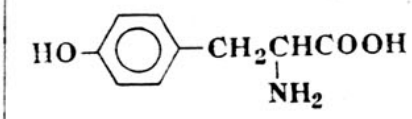
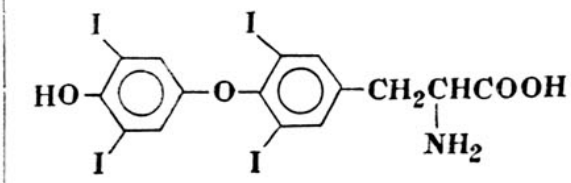
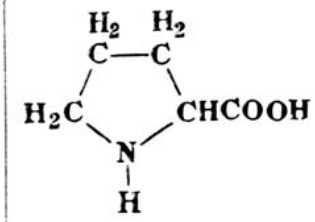
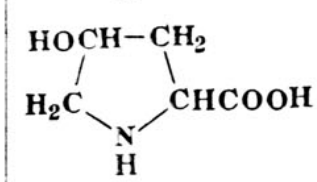
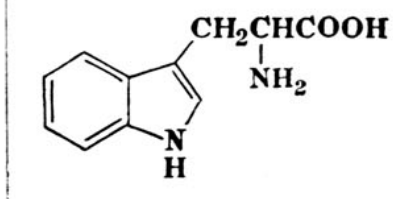
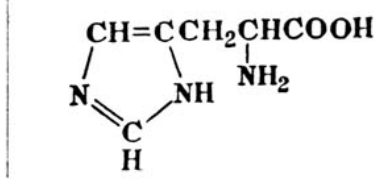
În tabela 31 sînt trecuți principalii aminoacizi care intră în constituția proteinelor. Pînă în prezent s-au izolat circa 150 de aminoacizi naturali.

Dintre aminoacizii care nu intră în constituția proteinelor prezintă importanță acizii aminobenzoici (*o*-, *m*-, și *p*-aminobenzoici).

* DCC = diciclohexilcarbodiimidă, $C_6H_{11}N=C=NC_6H_{11}$.

Aminoacizi din proteine

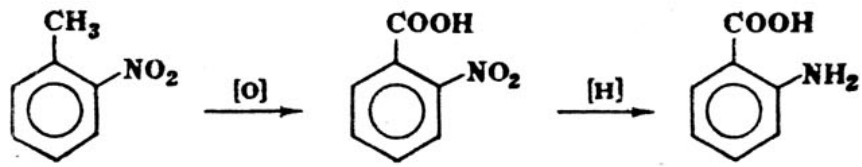
Denumirea	*Formula*	*Punct izoelectric, pH*	*Solubilitate în apă la punctul izoelectric** g/100g/20°C
Glicină	NH_2CH_2COOH	6,0	22,5
Alanină	$CH_3CH(NH_2)COOH$	6,0	15,8
Valină	$(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$	6,0	6,8
Leucină	$(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$	6,0	2,4
Izoleucină	$CH_3CH_2CH(H_3C)-CH(NH_2)COOH$	6,0	2,1
Fenilalanină	$C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$	5,5	2,7
Serină	$HOCH_2CH(NH_2)COOH$	5,7	4,3
Treonină	$CH_3CH(HO)-CH(NH_2)COOH$	5,6	1,6
Lisină	$NH_2(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$	9,6	Foarte solubilă
δ-Hidroxilisină	$NH_2CH_2CH(HO)(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	9,15	Foarte solubilă
Arginină	$NH_2C(=NH)-NH(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$	11,2	Foarte solubilă
Acid aspartic	$HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$	2,8	0,4
Asparagină	$NH_2COCH_2CH(NH_2)COOH$	5,4	2,4
Acid glutamic	$HO_2C(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	3,2	0,7
Glutamină	$NH_2CO(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	5,7	3,6[18]

Denumirea	*Formula*	*Punct izoelectric, pH*	*Solubilitatea în apă la punctul izoelectric*, g/100 g/20°C*
Cisteină		5,1	Foarte solubilă
Cistină		5,0	0,009
Metionină		5,7	3,0
Tirosină		5,7	0,04
Tiroxină			
Prolină		6,3	154,5
Hidroxiprolină		5,7	34,5
Triptofan		5,9	1,1
Histidină		7,5	4,0

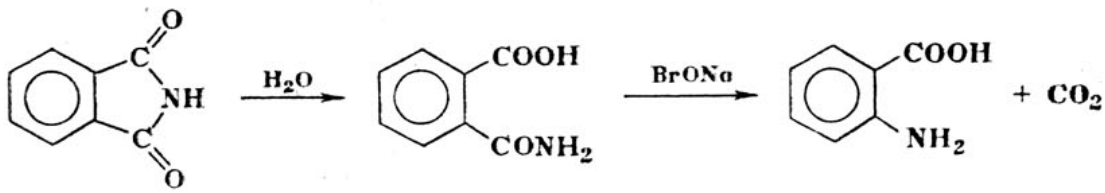
* Determinată la izomerii (−). Amestecul de izomeri (−) și (+) este de obicei mai puțin solubil.

Acidul o-aminobenzoic (**acid antranilic**), se găsește sub formă de ester metilic (antranilat de metil) în uleiul de flori de iasomie și de portocal. N-metilantranilatul de metil se găsește în uleiul de mandarine.

Acidul antranilic se obține prin oxidarea *o*-nitrotoluenului la acid *o*-nitrobenzoic urmată de reducerea acestuia din urmă.

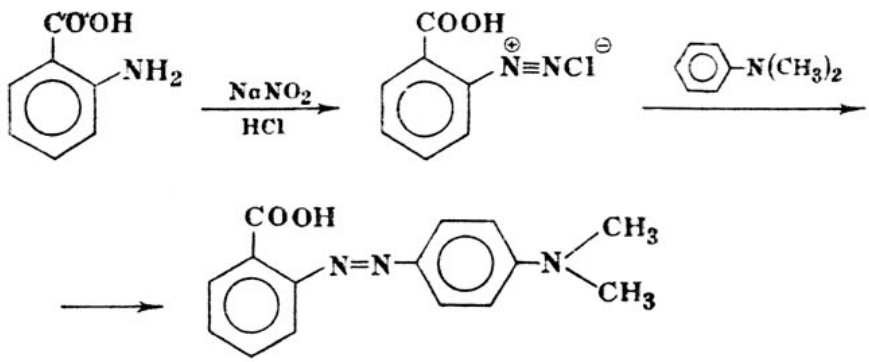


De asemenea, se poate obține prin hidroliza ftalimidei la *acid ftalamic* care este supus *degradării* H o f f m a n n prin tratare cu un hipobromit.



Acidul antranilic este un compus cristalin (*T. t.* 145°C), incolor, ușor solubil în apă, soluțiile apoase prezentînd o fluorescență albastră. Formează săruri și esteri. Cu metanolul, în prezența acidului clorhidric gazos, se esterifică formînd antranilat de metil care se folosește în parfumerie.

Grupa amino, se poate diazota, iar sarea de diazoniu obținută prin cuplare cu dimetilanilină conduce la roșu de metil, folosit ca indicator de *p*H.



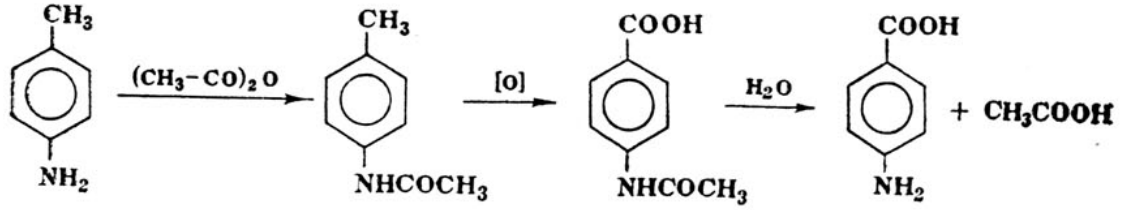
Roșu de metil

Acidul *m*-**aminobenzoic** se obține prin nitrarea acidului benzoic la acid *m*-nitrobenzoic și reducerea acestuia. Este un compus solid (*T.t.* 173°C) folosit la obținerea unor coloranți azoici.

Acidul *p*-**aminobenzoic** se întîlnește ca factor de creștere pentru numeroase microorganisme. Face parte din grupa de vitamine *H*. Intră în constituția acidului folic.

Acidul *p*-aminobenzoic se poate obține prin oxidarea *p*-nitrotoluenului urmată de reducere, similar cu acidul *o*-aminobenzoic, sau plecînd de la *p*-

toluidină, prin acetilare pentru protejarea funcției amină, urmată de oxidare și hidroliza funcției amidă.

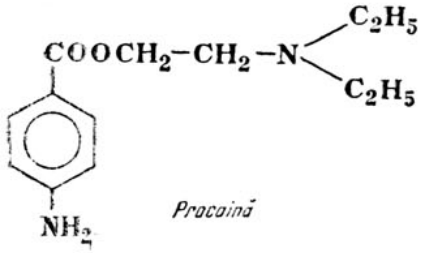


Acidul *p*-aminobenzoic este un compus cristalin (*T.t.* 187°C). Formează săruri și esteri.

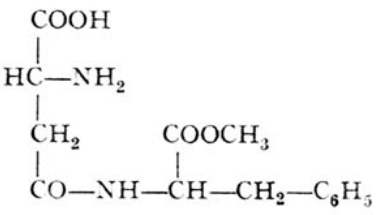
Esterii săi au proprietăți anestezice. Esterul etilic numit *anestezină* este un anestezic local, liposolubil. Se folosesc ca anestezici și esterul *n*-propilic și *n*-butilic.

Esterul acidului *p*-aminobenzoic cu dietilaminoetanolul este folosit sub formă de clorhidrat (hidrosolubil) ca anestezic în locul cocainei (produs natural) sub numele de *novocaină* sau *procaină*, fiind mai puțin toxic.

L-Aspartil-β-fenil-L-alaninmetil esterul este o dipeptidă de 152 de ori mai dulce decît zaharoza.



Procaină



Dacă radicalul fenil este înlocuit cu un radical ciclohexil, compusul rezultat este de 225 de ori mai dulce decît zaharoza.

14.1.7. Proteide

Polipeptidele cu mase moleculare mai mari de 10 000 se numesc *proteine* (biopolimeri).

Proteinele au în compoziția lor patru elemente chimice de bază: carbon, 50—55%, hidrogen 6—7%, oxigen 20—23% și azot 12—19% la care se mai adaugă adesea cantități mici de sulf, 0—2%, fosfor 0—1% și uneori fier, cupru, zinc, cobalt, magneziu etc.

Pentru stabilirea structurii proteinelor care au mase moleculare mari, nu trec prin membrane permeabile, iar cu apa dau soluții coloidale, nu se pot aplica metodele obișnuite în chimia organică pentru moleculele simple.

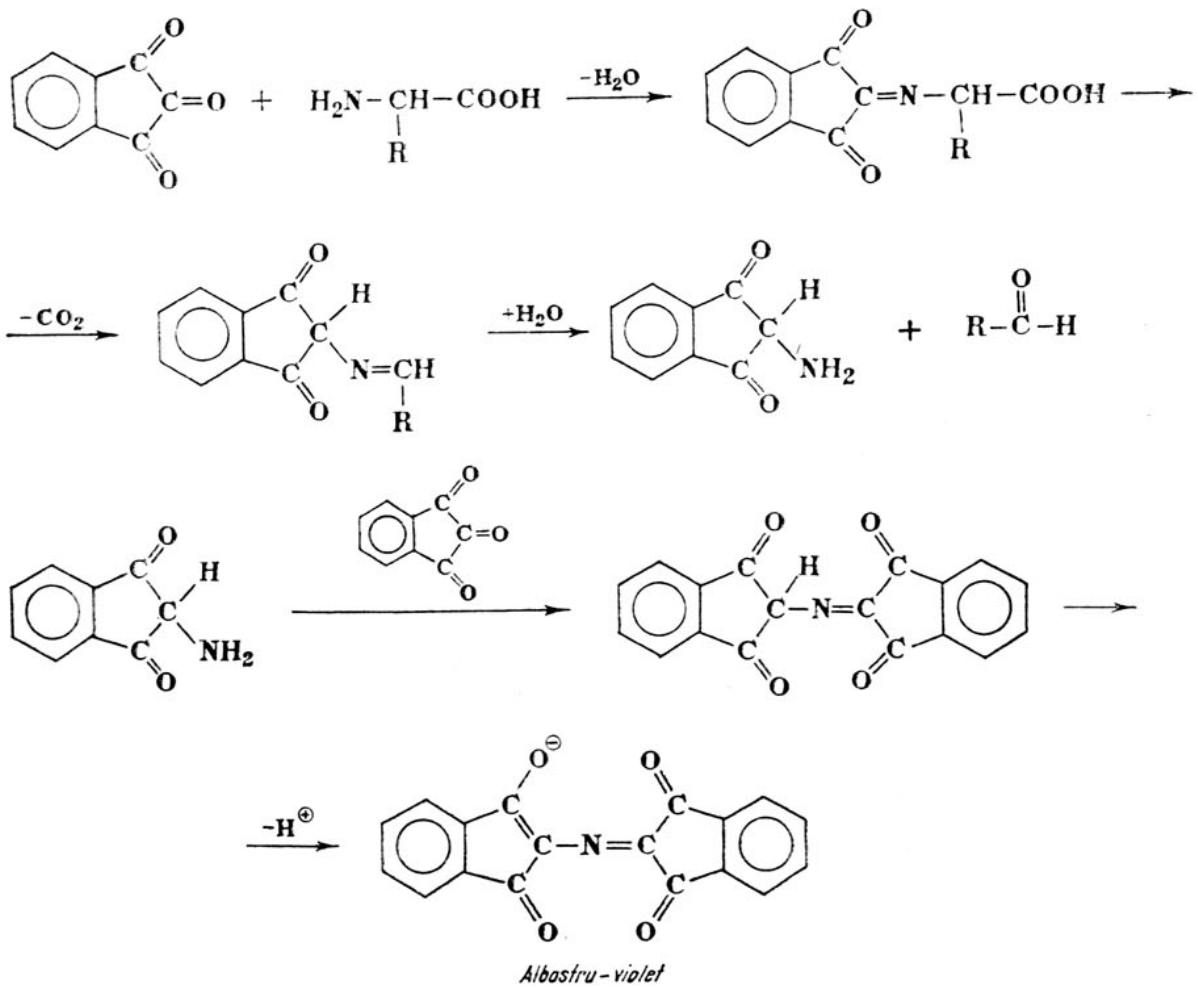
Masele moleculare ale cîtorva proteine:

Insulina	12 000	Ovalbumina	44 000
Ribonucleaza	13 000	Albumina din sînge	69 000
Pepsina	34 000	Catalaza	250 000
Lactoglobulina	42 000	Hemocianina	2 800 000

Analiza elementară de exemplu a β-lactoglobulinei, o proteină din lapte, cu masa moleculară de 42 000 a condus la următoarea formulă $C_{1864}H_{3014}O_{576}N_{468}S$. Este imposibil de stabilit pentru întreaga moleculă modul cum sînt legați între ei numărul mare de atomi de carbon, hidrogen, oxigen, azot și sulf, de aceea s-a recurs la o metodă chimică (pag. 40) ce constă în hidroliza proteinei, cînd rezultă aminoacizi biomonomeri cu mase moleculare mici a căror structură se poate determina.

Aminoacizii rezultați prin hidroliza proteinelor se pot separa și identifica folosind cromatografia pe hîrtie, cromatografia în strat subțire și în ultima vreme cromatografia pe coloană cu cromatografe automate, la care detecția se realizează fotometric după reacția cu ninhidrină.

Aminoacizii reacționează cu ninhidrina, o tricetonă, dînd o sare intens colorată albastru-violet. Se lucrează în prezență de clorură stanoasă (reducător) pentru a proteja sarea de acțiunea oxigenului.



În figura 59 este reprezentată cromatograma unui hidrolizat de ribonuclează obținută cu un cromatograf automat de aminoacizi.

În polipeptide aminoacizii sînt legați prin legături peptidice formînd lanțuri lungi liniare sau ciclice.

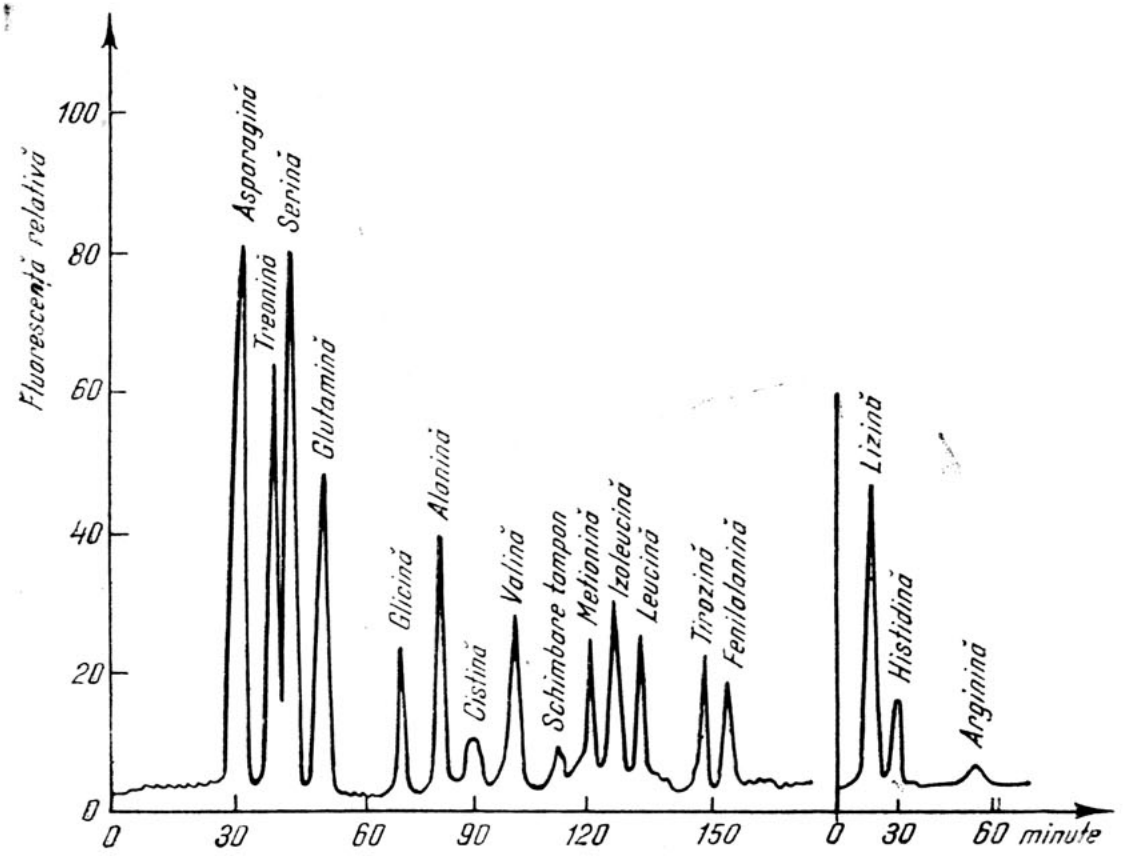
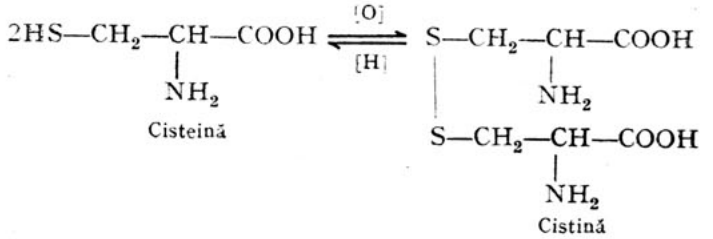


Fig. 59. Cromatograma unui hidrolizat de ribonuclează.

Închiderea lanțurilor se poate realiza fie prin legături peptidice între grupele $-NH_2$ și $-COOH$ de la aminoacizii terminali, fie prin formarea de legături disulfurice (—S—S—) prin participarea unor aminoacizi ce conțin în molecula lor sulf cum este *cisteina*, care prin oxidare trece în *cistină:*



Legături disulfurice se găsesc, de exemplu, în *insulină*, hormon produs de pancreas.

Izolarea și identificarea aminoacizilor proveniți din hidroliza proteinelor a făcut posibilă sintetizarea din aminoacizi a unora din proteine cum este insulina dovedindu-se astfel cunoașterea structurii lor.

Datorită formării legăturilor de hidrogen (**I**), lanțurile polipeptidice nu sînt drepte ci într-o oarecare măsură pliate sau răsucite (fig. 60).

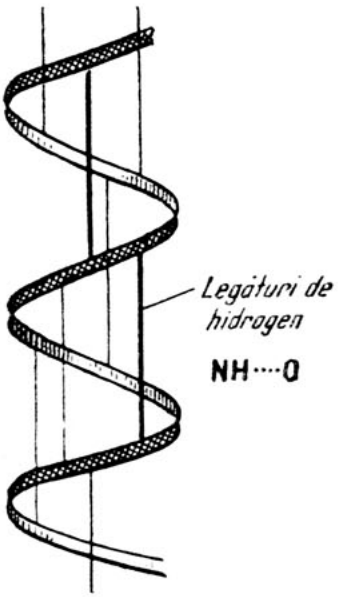
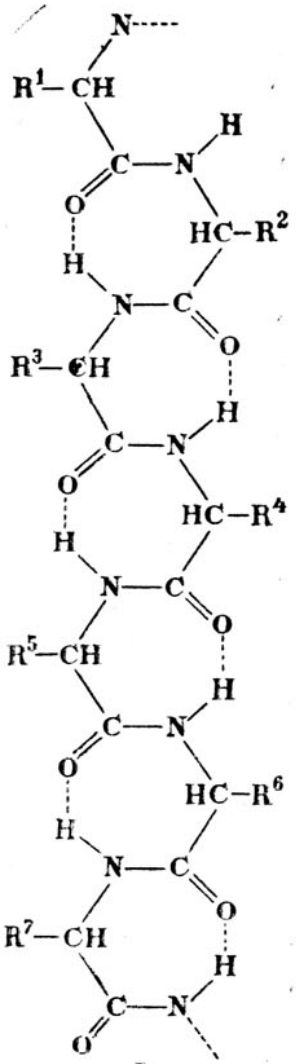
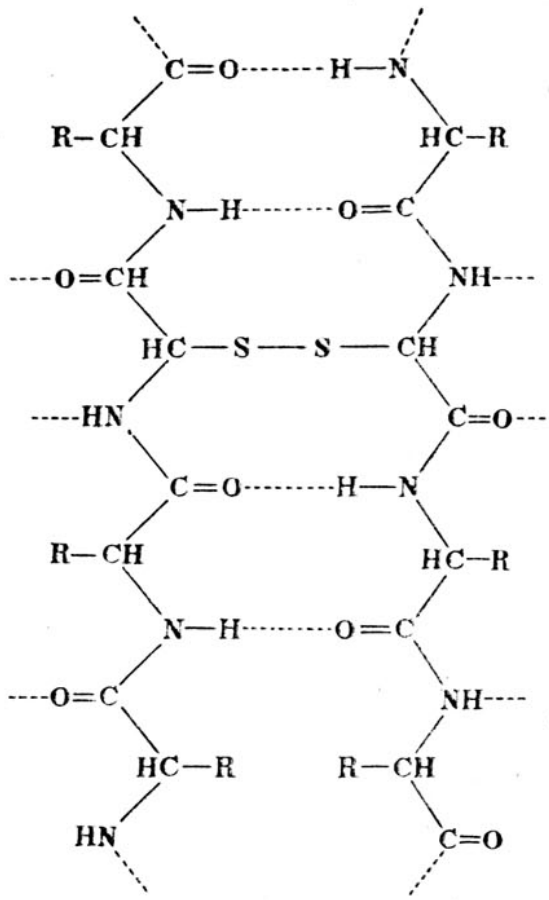


Fig. 60. Forma de elice a catenei proteinelor, (α-helix).



I



II

Între lanțuri polipeptidice diferite se pot forma legături disulfurice, peptidice sau de hidrogen (*II*). realizîndu-se anumite structuri spațiale.

În „arhitectura chimică" a moleculelor de proteine se disting trei niveluri de organizare.

Primul nivel, structura primară, se referă la numărul, felul și secvența aminoacizilor.

Al doilea nivel, structura secundară, este dat de forma lanțurilor polipeptidice care pot fi mai mult sau mai puțin pliate sau spiralate în funcție de numărul legăturilor de hidrogen din același lanț.

Cel de-al treilea nivel, structura terțiară, depinde de modul de legare a lanțurilor polipeptidice între ele.

Diferențele între organizarea polipeptidelor la cele trei nivele fac ca proteinele să difere așa de mult între ele. Proteinele din grîu, secară sau porumb sînt diferite; proteinele din mușchiul de vită, sînt diferite de cele din mușchiul de porc și chiar pentru același organism proteinele din diferite organe au structuri diferite.

Numărul de proteine diferite care corespund celor 20 de aminoacizi rezultați la hidroliza lor este foarte mare. Numărul de dipeptide, ținînd seama

că primul și al doilea aminoacid poate fi oarecare, este de 20^2. Cel de tripeptide va fi de 20^3 ș.a.m.d. În cazul unei proteine cu 200 unități de aminoacizi numărul de posibilități de legare a aminoacizilor este de 20^{200}. Se apreciază că într-un corp animal există circa 100 000 de proteine specifice.

La suprafața moleculelor de proteine rămîn diferite resturi de aminoacizi cu funcțiuni neangajate în interiorul moleculei prin care proteinele își exercită funcțiunile lor enzimatice, hormonale sau imunobiologice și formează cu compuși organici ca zaharuri, grăsimi, acizi nucleinici, vitamine sau cu ioni metalici, compuși numiți *proteide*.

În molecula proteidelor se distinge o *parte proteică* de care este legată o parte neproteică numită *prostetică*. De exemplu, hemoglobina din sînge este o proteidă ce conține pe lîngă lanțurile polipeptidice și o grupă, hem, (pag. 492) constituită dintr-un atom de fier și un sistem heterociclic. Unele proteine sînt combinate cu hidrați de carbon și se numesc *glicoproteide*, altele cu lipide și se numesc *lipoproteide*, etc.

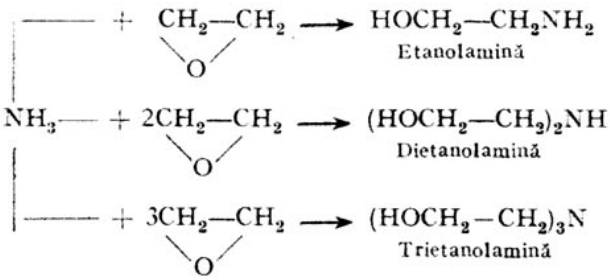
Proteidele intră în compoziția celulelor vii fiind constituenți principali ai sîngelui, pielii, mușchilor și nervilor. De asemenea intră în constituția enzimelor.

14.2. AMINOALCOOLI

Aminoalcoolii conțin în molecula lor pe lîngă grupa $-NH_2$ și grupe $-OH$

14.2.1. Metode de obținere

1) Cei mai simpli aminoalcooli; *etanolaminele*, rezultă prin *tratarea oxidului de etilenă cu soluții apoase de amoniac* la temperatură joasă.



Rezultă un amestec de etanolamină, dietanolamină și trietanolamină în care predomină monoetanolamina, dacă se ia în exces etilenoxidul. În acest ultim caz se formează și polimeri:

$$H_2N—(CH_2—CH_2O)_n—CH_2—CH_2OH.$$

Omologii etanolaminelor se pot obține folosind diferiți alchilenoxizi (sau halohidrine). De asemenea, în locul amoniacului se pot folosi amine primare sau secundare.

2) Prin hidrogenarea catalitică (folosind nichel-R a n e y catalizator) sau cu ajutorul hidrurii de litiu și aluminiu, a aminoesterilor:

$$R—CHNH_2—COOR \xrightarrow{[H]} R—CHNH_2—CH_2OH + ROH$$

14.2.2. Proprietăți

Aminoalcoolii inferiori sînt lichide vîscoase, solubile în apă, cu temperaturi de fierbere ridicate datorită asocierilor moleculare prin legături de hidrogen.

Proprietățile chimice sînt imprimate de existența celor două grupe funcționale. Au o bazicitate mai mică decît amoniacul, dar reacționează cu dioxidul ce carbon. Se pot acila la azot și reacționează cu sodiu metalic formînd alcooxizi.

Prin tratare cu clorură de tionil trec în cloralchilamine, de exemplu:

$$N(CH_2—CH_2OH)_3 \xrightarrow{+3SOCl_2} N(CH_2—CH_2Cl)_3$$

2, 2', 2"-Triclortrietilamină

$$CH_3N(CH_2—CH_2OH)_2 \xrightarrow{+2SOCl_2} CH_3N(CH_2—CH_2Cl)_2$$

N-Metil-2,2'-Diclordietilamină

Halogenalchilaminele se folosesc ca medicamente citostatice; halogenul din poziția β față de azot fiind foarte activ, reacționează cu grupele NH_2, NH și OH din proteine.

14.2.3. Reprezentanți

Etanolamina, 2-aminoetanolul sau **colamina** (*T.f.* 171°C) este o componentă a fosfatidelor (pag. 297) rezultînd probabil prin decarboxilarea enzimatică a serinei (pag. 392).

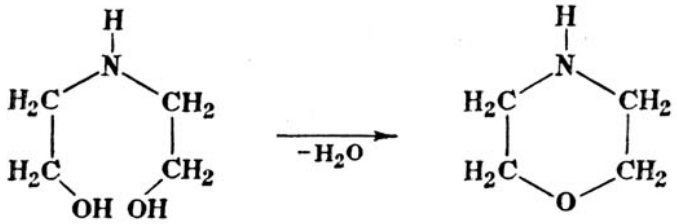
Baza cuaternară de amoniu complet metilată a colaminei, numită *colină*, se poate obține din trimetilamină și etilenoxid.

$$\overset{\oplus}{N}H(CH_3)_3HO^{\ominus} + H_2C\underset{O}{\diagdown\!\!\diagup}CH_2 \longrightarrow HOCH_2—CH_2—\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3HO^{\ominus}$$

Colină

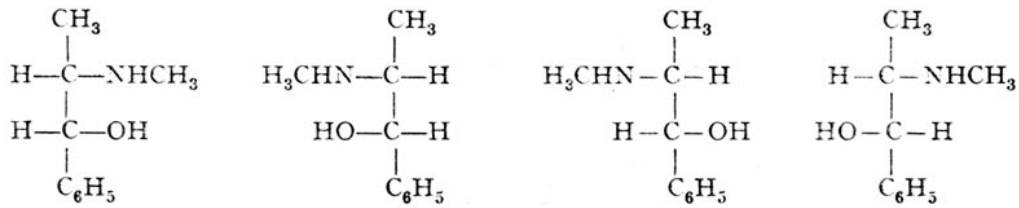
Colina este una din *vitaminele grupei B*. Derivatul acetilat al colinei, *acetilcolina* $HO^{\ominus}(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}—CH_2—CH_2—OCOCH_3$ este folosit ca mediator chimic al sistemului nervos parasimpatic.

Dietanolamina (*T.t.* 28°C, *T.f.* 270°C) se deshidratează intramolecular prin distilare cu acid sulfuric trecînd într-un compus heterociclic, *morfolina*.



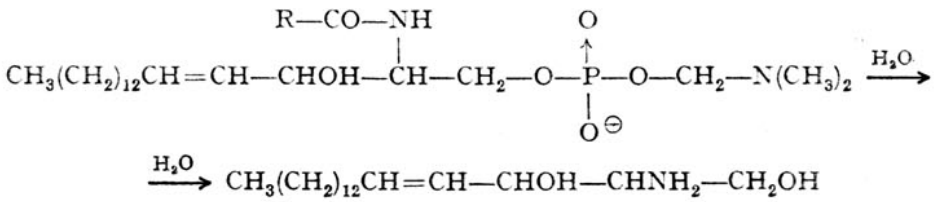
Trietanolamina (*T.f.* 270°C/150 mm), formează cu acizii grași superiori săruri (săpunuri) neutre folosite în industria textilă, a pielăriei și în cosmetică.

Efedrina, 1-**fenil**-2-**metilaminopropanol**-(1), se găsește împreună cu alți alcaloizi în *Ephendra vulgaris* (cîrcel). Avînd doi atomi de carbon asimetrici diferit substituiți se prezintă sub forma a două perechi de enantiomeri și doi racemici:



Efedrina, se obține și pe cale de sinteză. Fiind vasoconstrictor este folosită la menținerea presiunii arteriale (la valori normale). Este, de asemenea, un excitant al sistemului nervos central și se folosește la combaterea unor stări alergice.

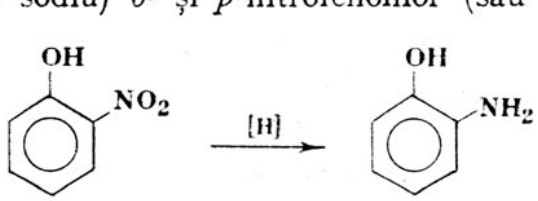
Sfingosina, 2-**aminooctadeca**-4-**en**-1,3-**diolul**, este un aminoalcool ce rezultă la hidroliza unor fosfatide din țesutul nervos, numite *sfingomieline*.



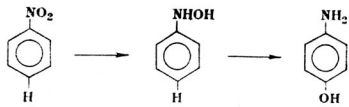
14.3. AMINOFENOLI

14.3.1. Metode de obținere

1) o- și *p-Aminofenolii* se obțin prin reducerea (cu zinc în mediu acid sau cu hidrosulfit de sodiu) *o-* și *p*-nitrofenolilor (sau a nitrozofenolilor).



p-Aminofenolul se poate obține și prin reducerea electrolitică în mediu puternic acid a nitrobenzenului. Se produce intermediar fenilhidroxilamina care suferă transpoziție la *p*-aminofenol.



2) m-Aminofenolul se poate obține prin încălzirea rezorcinolului cu amoniac și săruri de amoniu în autoclave la 200°C (pag. 209).

14.3.2. Proprietăți

Aminofenolii sînt compuși solizi, puțin solubili în apă, solubili în medii acide sau alcaline. Datorită proprietăților slab bazice (tab. 32) formează săruri cu acizii tari, iar datorită proprietăților slab acide formează fenoxizi cu hidroxizi alcalini. Se pot alchila și acila la azot.

TABELA 32

Constante fizice ale unor aminofenoli

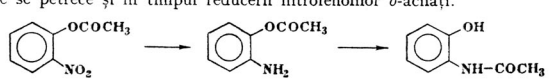
Denumirea	*T.t.*, °C	*T.f.* °C	K_a 10^{-10}
o-Aminofenol	177 (desc.)		2
m-Aminofenol	123		69
p-Aminofenol	186 (desc.)		
p-Metilaminofenol $HOC_6H_4NHCH_3$	87	172/22mmHg	

Aminofenolii prezintă proprietăți analoage fenolilor dihidroxilici. Izomerii *orto* și *para* se oxidează ușor la chinone (pag. 251), de aceea soluțiile apoase se colorează foarte ușor în brun pînă la negru în contact cu aerul. Datorită proprietăților lor reducătoare unii aminofenoli se folosesc ca revelatori fotografici.

14.3.3. Reprezentanți

o-Aminofenolul, ca toți aminofenolii, supus acilării se acilează întîi la azot și dacă agentul de acilare se ia în exces se acilează și la oxigen.

În mediu acid are loc transpoziția grupei acil de la oxigen la azot, reacție care se petrece și în timpul reducerii nitrofenolilor *o*-acilați.

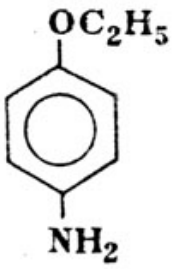


m-Aminofenolul se cuplează ușor cu compușii diazoici formînd coloranți; cuplarea are loc în para în raport cu $—NH_2$. De asemenea, *m*-aminofenolul și derivații săi N-alchilați se condensează cu anhidridă ftalică (tot în *para*) formînd *ftaleine* numite *rodamine*.

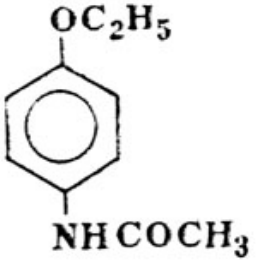
m-Aminofenolul este folosit la obținerea (prin *sinteză* Kolbe-Schmitt) acidului *p*-aminosalicilic *(PAS)*, tuberculostatic.

p-Aminofenolul este folosit ca revelator fotografic (Rodinal) și la colorarea blănurilor (prin oxidarea sa pe fibră). Derivatul său N-metilat este, de asemenea, mult folosit ca revelator fotografic sub numele de *metol*.

Metol



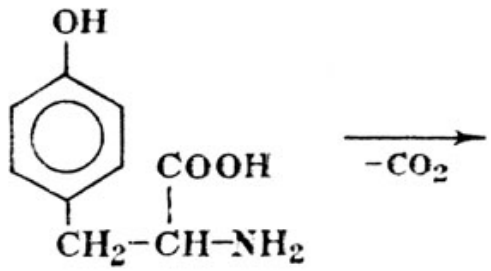
Fenetidină



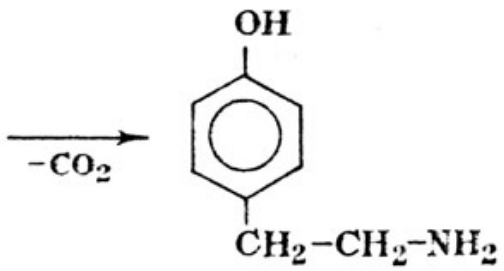
Fenacetină

Eterul etilic al p-amino-fenolului, p-etoxianilina numit *fenetidină*, prin acetilare trece în *fenacetină* folosită ca medicament datorită acțiunii sale analgezice și antipiretice.

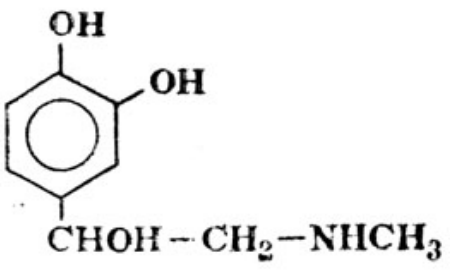
Unii aminofenoli derivați de la feniletilamină ca *tiramina* și *adrenalina* au proprietăți simpatomimetice. Tiramina provine din decarboxilarea tirosinei cu ajutorul unor enzime produse de bacteriile lactice, bacilul coli și bacteriile de putrefacție.



Tirosină



Tiramină



Adrenalină

Adrenalina este un hormon secretat de medula suprarenală avînd acțiune asupra reglării tensiunii arteriale și asupra metabolismului hidraților de carbon. Produsul natural este *levogir*.

Prin sinteză se obține un *racemic* din care s-a separat izomerul *dextrogir* cu acțiune fiziologică de 15 ori mai slabă decît cel natural.

15

COMPUȘI ORGANICI CU SULF

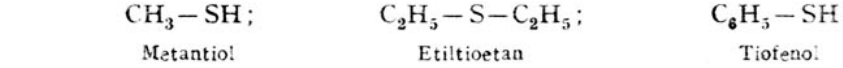
Sulful, situîndu-se în grupa a VI-a principală a sistemului periodic al elementelor, ar trebui să formeze compuși organici asemănători celor cu oxigen. Într-adevăr unii din compușii organici cu sulf au corespondenți între compușii cu oxigen (tab. 33), alții însă nu. Aceasta se datorește caracterului electronegativ mai slab al sulfului decît al oxigenului; legătura C—S are o polaritate mai scăzută decît C—O însă o polarizabilitate mai mare.

Proprietățile acestora diferă însă așa cum diferă proprietățile H_2S față de ale H_2O. Pe de altă parte sulful care se găsește în perioada a III-a, cu structură electronică $3s^2 3p^4$, poate folosi în combinațiile sale și orbitali *d*, din care cauză are mai multe stări de valență (în comparație cu oxigenul care fiind situat în perioada a II-a, $2s^2 2p^4$, este numai bivalent).

Spre deosebire de oxigen sulful are o tendință redusă de a forma duble legături. De altfel moleculele S_2 sînt foarte instabile în comparație cu ale O_2, sulful elementar fiind stabil în formă ciclică S_8.

15.1. NOMENCLATURĂ

Compușii organici cu sulf se clasifică după cum sulful din molecula lor este bivalent sau mai mult decît bivalent (tab. 33). Compușii cu sulf bivalent au structuri analoage compușilor cu oxigen și se denumesc conform indicațiilor IUPAC prin combinarea prefixului sau sufixului *tio* cu denumirea compusului analog cu oxigen.



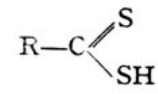
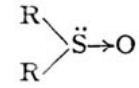
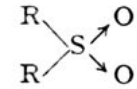
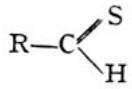
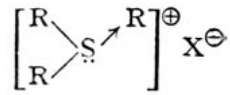
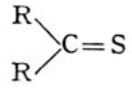
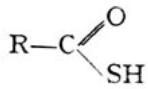
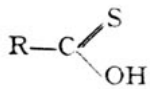
Compușii organici cu sulf au însă denumiri specifice fiecărei grupe, care sînt uzuale (tab. 33) neconforme indicațiilor IUPAC.

15.2. TIOLI

Tiolii sau mercaptanii sînt derivați ai hidrogenului sulfurat așa cum alcoolii sînt derivați ai apei; ei conțin în moleculă gruparea caracteristică —SH.

Tiolii se găsesc în țiței (în cantitate de cîteva procente) alături de alți compuși cu sulf, în care sînt nedoriți datorită acțiunii lor corozive și mai ales a acțiunii corozive a gazelor rezultate prin arderea lor, cît și datorită otrăvirii catalizatorilor folosiți la prelucrarea fracțiilor petroliere.

Compuși organici cu sulf

Denumirea	*Formula*	*Denumirea*	*Formula*
Tiolalcooli sau mercaptani	R—SH	Acid carbotioic	
Tioeter sau sulfură	R—S—R	Sulfoxid	
Disulfură	R—S—S—R	Sulfonă	
Tioaldehidă		Săruri de sulfoniu	
Tiocetonă		Acid sulfinic	$R—SO_2H$
Acid carbotiolic		Ester sulfinic	$R—SO_2—R$
		Acid sulfonic	$R—SO_3—H$
Acid carbotionic		Sulfonamidă sau sulfamidă	$R—SO_2—NH_2$
		Clorura acidului sulfonic sau sulfoclorură	$R—SO_2Cl$

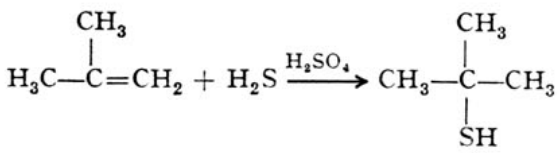
15.2.1. Metode de obținere

Unele metode de obținere sînt asemănătoare celor folosite pentru alcooli;

1) Printr-o reacție de substituție bimoleculară S_N2 din compuși halogenați cu sulfuri alcaline acide.

$$R—X + KSH \longrightarrow R—SH + KX$$

2) Prin adiția hidrogenului sulfurat la alchene, în cataliza acidă, se pot obține tioli terțiari.



3) Prin reacția reactivilor Grignard cu sulful.

$$C_6H_{11}—Br \xrightarrow[Eter]{Mg} C_6H_{11}MgBr \xrightarrow{S} C_6H_{11}—S—Mg—Br \xrightarrow{H^{\oplus},\ H_2O} C_6H_{11}—SH$$

4) Prin tratarea alcoolilor cu pentasulfură de fosfor.

$$5R—CH_2—OH \xrightarrow{P_2S_5} 5\ R—CH_2—SH + P_2O_5$$

5) Prin reducerea clorurilor acizilor sulfonici.

$$R—SO_2Cl \xrightarrow{+3H_2} R—SH + HCl + 2\ H_2O$$

15.2.2. Proprietăți fizice și caracterizări spectrale

Tiolii sînt compuși lichizi, cu temperaturi de fierbere inferioare celor ale alcoolilor corespunzători datorită absenței legăturilor de hidrogen, care se formează mai greu cu atomul de sulf. Sînt incolori și insolubili în apă. Au miros mai urît decît hidrogenul sulfurat și mai persistent.

Benzile de absorbție în infraroșu ale tiolilor datorate vibrației lor de valență S—H, au intensitate slabă dar sînt ușor de identificat datorită poziției lor în spectru la 2 600—2 550 cm^{-1}.

Poziția benzilor de absorbție nu suferă deplasări sensibile dacă se schimbă starea de agregare sau concentrația, ceea ce dovedește că grupele —SH nu formează legături de hidrogen.

Legăturile C—S determină absorbții de slabă intensitate, greu de valorificat în determinările de structură moleculară.

15.2.3. Proprietăți chimice

Tiolii, avînd caracter acid mai pronunțat decît alcoolii (ca și hidrogenul sulfurat față de apă), se dizolvă în alcalii cu formare de săruri numite mercaptide).

$$R—SH + NaOH \longrightarrow R—SNa + H_2O$$

Constanta de aciditate K_a a etantiolului este egală cu circa 10^{-11}, comparativ cu 10^{-18} cît corespunde celei a etanolului.

Tiolii formează mercaptide și cu oxizii metalelor grele, ca de exemplu:

$$2R—SH + HgO \longrightarrow (R—S)_2Hg + H_2O$$

De la denumirea veche a $(CH_3—S—)_2Hg$, *mercurium captans*, se păstrează denumirea de *mercaptide*.

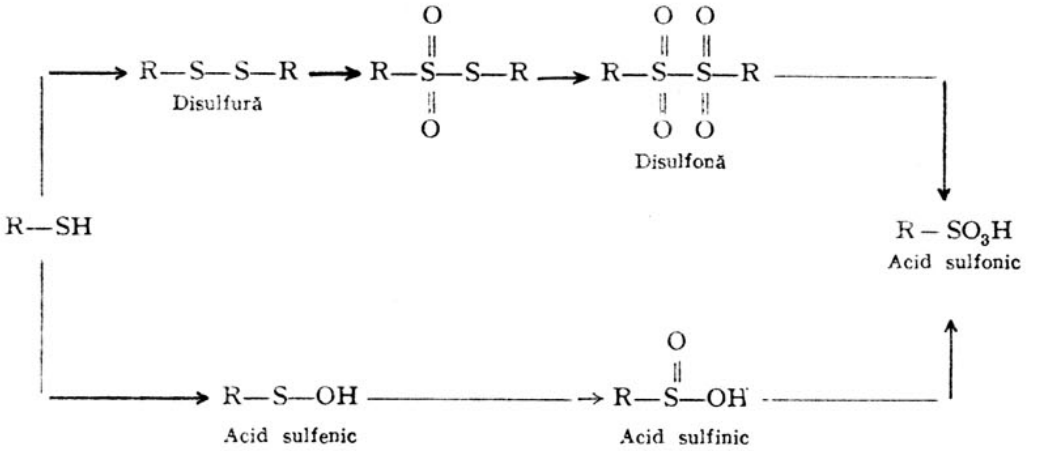
Oxidarea tiolilor decurge diferit în funcție de condiții și de natura oxidanților. Folosind oxigen molecular, iod, acid sulfuric sau alți oxidanți, mercaptanii trec în disulfuri probabil prin intermediul unui tioxiradical.

$$RSH + [O] \longrightarrow RS\cdot + H[O]$$

$$2RS\cdot \longrightarrow R{-}S{-}S{-}R$$

Disulfurile se pot reduce cu hidrogen la mercaptani.

Prin oxidare mai energică cu acid azotic, permanganat sau apă oxigenată mercaptanii sînt oxidați pînă la acizi sulfonici pe una din cele două căi posibile.

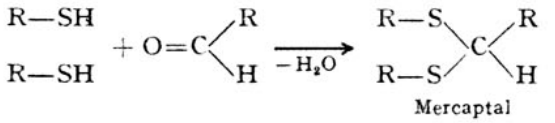


Tiolii se adiționează la legăturile multiple ale hidrocarburilor nesaturate, compușilor carbonilici α-β-nesaturați, acizilor nesaturați, chinonelor etc.

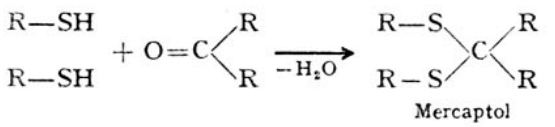
$$CH_3SH + CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CN \xrightarrow[h\nu]{(C_6H_5CO_2)_2} CH_3{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CN$$

Cianură de alil — 4-Metiltiobutironitril

Cu aldehidele și cetonele, tiolii reacționează în prezența acidului clorhidric formînd respectiv *mercaptali* și *mercaptoli*:

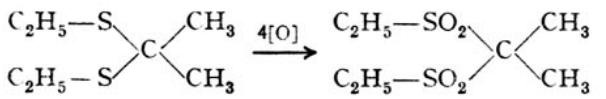


Mercaptal



Mercaptol

Prin oxidarea cu permanganat de potasiu a mercaptolului, rezultat din acetonă și etilmercaptan, se obține *sulfonalul*, un hipnotic slab.



Tiolii ca și alcoolii avînd hidrogenul mobil se pot doza prin *metoda* Zerevitinov folosind iodura de metilmagneziu.

$$R{-}SH + CH_3{-}MgI \longrightarrow CH_4 + R{-}S{-}MgI$$

Sulfurile, R—S—R' sau tioeterii pot fi considerate ca derivați ai tiolilor. Ele se pot obține prin metode analoage celor folosite pentru tioli.

15.3.1. Metode de obținere

1) Prin condensarea compușilor halogenați cu sulfuri alcaline:

$$\begin{matrix} R{-}X \\ R{-}X \end{matrix} + \begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\!\!>\!S \xrightarrow[-2KX]{} R{-}S{-}R$$

2) Prin condensarea mercaptidelor cu compuși halogenați cînd se pot obține tioeteri micști.

$$C_2H_5{-}SNa + CH_3I \xrightarrow[-NaI]{} C_2H_5{-}S{-}CH_3$$

3) Din eteri și pentasulfură de fosfor.

$$5\,C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + P_2S_5 \longrightarrow 5\,C_2H_5{-}S{-}C_2H_5 + P_2O_5$$

4) Din săruri de diazoniu și tiofenolat de sodiu.

$$[C_6H_5{-}N{\equiv}N]^{\oplus}Cl^{\ominus} + NaS{-}C_6H_5 \xrightarrow[-NaCl,\ -N_2]{} \underset{\text{Difeniltioeter}}{C_6H_5{-}S{-}C_6H_5}$$

5) Tioeterii ciclici se pot obține *prin acțiunea tiocianatului de potasiu asupra oxizilor de alchilen.*

$$\begin{matrix} CH_2{-}CH_2 \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} + KSCN \longrightarrow \begin{matrix} CH_2{-}CH_2 \\ \diagdown S \diagup \end{matrix} + KOCN$$

Prin adiția hidrogenului sulfurat la oxidul de etilen rezultă tiodiglicol, care la tratare cu acid clorhidric, se transformă în sulfură de etil diclorată, denumită iperită.

$$2\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!O + H_2S \longrightarrow \begin{matrix} HOCH_2{-}CH_2 \\ HOCH_2{-}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!S \xrightarrow[-H_2O]{+2HCl} \begin{matrix} ClCH_2{-}CH_2 \\ ClCH_2{-}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!S$$

Iperita este un compus uleios cu acțiune vezicantă asupra pielii. Hipocloritul de sodiu transformă iperita într-un sulfoxid netoxic.

15.3.2. Proprietăți fizice

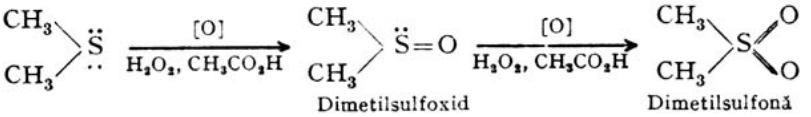
Tioeterii sînt compuși lichizi cu temperaturi de fierbere mai ridicate decît ale eterilor corespunzători, insolubili în apă, cu miros eterat.

15.3.3. Proprietăți chimice

Tioeterii formează cu sărurile metalelor grele combinații moleculare de tipul $(C_2H_5)_2S \cdot HgCl_2$.

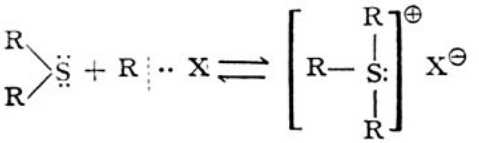
Cu halogenii formează produși de forma R_2SBr_2.

Sulfurile se oxidează ușor la sulfoxizi și sulfone:



Dimetilsulfoxid — Dimetilsulfonă

Acționînd ca agenți nucleofili provoacă deplasări nucleofile cu formare de săruri de sulfoniu.

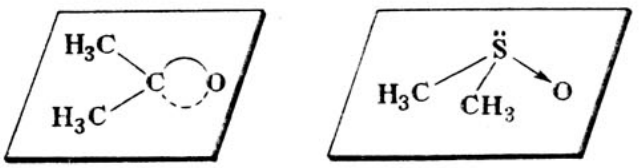


Sare de sulfoniu

Sărurile de sulfoniu formează cu oxidul umed de argint (hidroxid de argint) baze de sulfoniu, ionizate, comparabile cu hidroxizii alcalini, care nu se pot izola din soluție întrucît se descompun.

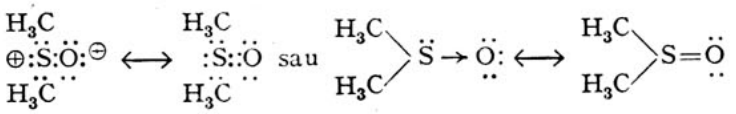
$$[R_3S]^{\oplus}X^{\ominus} + AgOH \longrightarrow [R_3S]^{\oplus}OH^{\ominus} + AgX$$

Sulfoxizii nu au molecula plană, față de cetone cu care ar trebui să se asemene.



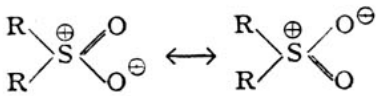
În structura piramidală, atomul de sulf nu suferă inversia spontană ca atomul de azot în amine. De aceea, dacă cele două grupe sînt diferite, oxigenul și perechea de electroni neparticipanți determină existența enantiomerilor.

Structura sulfoxizilor poate fi considerată ca un hibrid de rezonanță al următoarelor structuri:

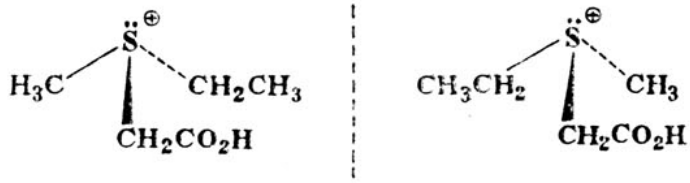


Polaritatea ridicată a legăturii S—O pledează pentru o legătură simplă în timp ce valoarea distanței, S—O și a frecvenței vibrației de legătură în infraroșu pledează pentru un caracter de dublă legătură.

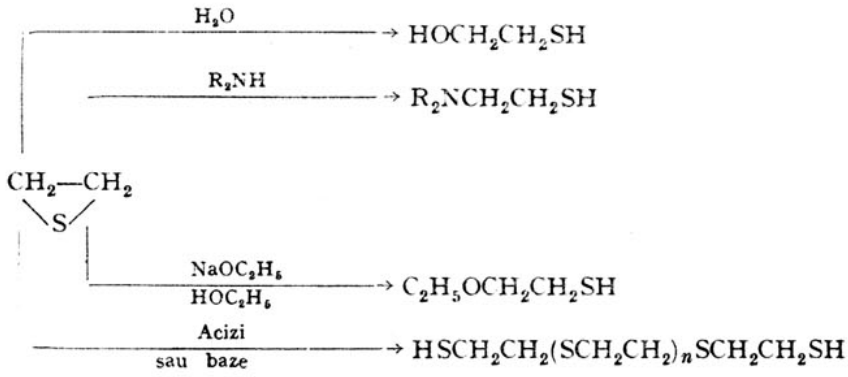
În sulfone, grupa sulfonil, $—SO_2—$, are o structură intermediară între două structuri ce pot fi reprezentate astfel:



Ionii de sulfoniu, cu trei radicali diferiți, fiind optic activi se consideră că nu au structură plană. De exemplu, ionul asimetric de metiletil-(carboximetil)-sulfoniu obținut din metiletil sulfonă și acid bromacetic a fost scindat în doi antipozi optici cu următoarea structură:



Sulfura de etilen, ca și oxidul de etilen, datorită tensiunii de ciclu, suferă reacții de adiție:



15.4. DISULFURI ȘI POLISULFURI

Disulfurile care rezultă prin oxidarea tiolilor (pag. 407) se pot obține prin tratarea mercaptidelor metalelor alcaline cu iod,

$$C_2H_5SK + I_2 + KSC_2H_5 \longrightarrow 2\,KI + C_2H_5{-}S{-}S{-}C_2H_5$$

sau prin tratarea disulfurii de potasiu cu sulfați sau halogenuri de alchil.

$$2\,C_2H_5{-}O{-}SO_3K + K_2S_2 \longrightarrow C_2H_5{-}S{-}S{-}C_2H_5 + 2K_2SO_4$$

Dacă se tratează polisulfura de sodiu cu un derivat dihalogenat, suficient de reactiv, rezultă un produs macromolecular.

$$n\,ClCH_2{-}CH_2Cl + n\,Na_2S_4 \longrightarrow Cl[CH_2{-}CH_2{-}S{-}S{-}S{-}S{-}]_nNa + (2n-1)NaCl$$

Produsul macromolecular rezultat din policondensarea 1,2-dicloretanului cu polisulfură de sodiu este numit *tiocol* și este folosit ca elastomer.

Disulfurile de alchil inferioare sînt lichide cu miros de usturoi. Disulfura de alil, $(CH_2{=}CH{-}CH_2{-})_2S_2$ se găsește chiar în usturoi *(Allium sativum)**. Tot în usturoi se găsește și monosulfoxidul disulfurii de alil, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}SO{-}S{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$, numit *alicină*, un antibiotic.

* De la acesta provine numele radicalului alil.

15.5. TIOALDEHIDE ŞI TIOCETONE

În *tioaldehide şi tiocetone* se găseşte o grupă C=S, în care atomul de carbon este legat printr-o dublă legătură de atomul de sulf.

Tioaldehidele se denumesc folosind prefixul *tio*, sau sufixul *tial*, ca de exemplu tioacetaldehidă sau etantial. Grupa HSC— este denumită *tioformil*.

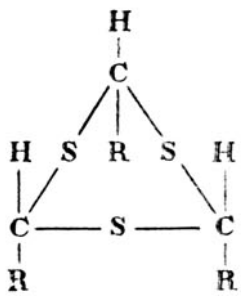
Tioacetonele sînt denumite folosind prefixul *tio* sau sufixul *tionă*. Ca de exemplu, tiopropanonă sau propantionă.

Tioaldehidele şi tiocetonele rezultă prin tratarea compuşilor carbonilici cu hidrogen sulfurat în prezenţa acidului clorhidric.

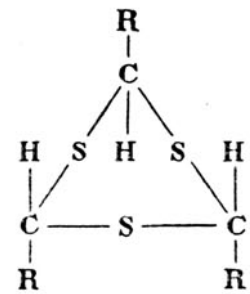
$$R{-}CH{=}O + H_2S \longrightarrow R{-}CH\begin{matrix}OH\\SH\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} R{-}CH{=}S \longrightarrow (R{-}CHS)_3$$

Tioaldehidele şi tiocetonele alifatice polimerizează uşor la trimeri şi din această cauză nu se obţin nepolimerizate.

Trimerii tioaldehidelor şi tiocetonelor au molecule ciclice asemănătoare cu a paraldehidei cu deosebirea că la ele se constată izomerie *cis* şi *trans*.



Izomer cis, instabil



Izomer trans, stabil

Unele tiocetone aromatice, ca tioacetofenona, $C_6H_5{-}CS{-}CH_3$ şi tiobenzofenona $C_6H_5{-}CS{-}C_6H_5$ în molecula cărora radicalii fenil, cu efect $+E$, reduc reactivitatea grupei, pot exista în stare monomoleculară. Ele sînt colorate albastru, grupa $>C{=}S$ fiind un cromofor mai puternic decît grupa $>C{=}O$.

Tioacetofenona este un lichid (*T.f.* 185°C) care polimerizează spontan trecînd într-un trimer cristalin (*T.t.* 122°C), incolor. Prin topire trece din nou într-un lichid colorat în albastru, polimerizarea fiind reversibilă.

15.6. ACIZI SULFINICI

Acizii sulfinici $R{-}SO_2H$ (alifatici) sînt instabili, se autooxidează şi se reduc cu uşurinţă din care cauză nu se pot izola.

Acizii sulfinici se pot obţine prin oxidarea tiolilor (pag. 407), sau prin acţiunea dioxidului de sulf asupra reactivilor G r i g n a r d.

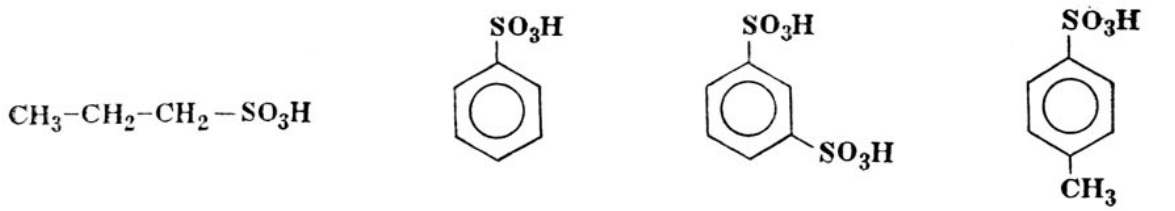
$$R{-}MgX + SO_2 \longrightarrow R{-}S\begin{matrix}O{-}MgX\\O\end{matrix} \xrightarrow[-MgXCl]{HCl} R{-}SO_2H$$

Acizii sulfinici sînt compuși solizi, incolori sau gălbui, solubili în apă; au miros dezagreabil și sînt foarte toxici. Sînt acizi de tărie moderată comparabilă cu a acidului sulfuros la prima treaptă de ionizare ($K_A \sim 10^{-2}$). Prin oxidare trec în acizi sulfonici, iar prin reducere în tioli.

15.7. ACIZI SULFONICI

15.7.1. Nomenclatură

Denumirea *acizilor sulfonici* se obține prin adăugarea sufixului „sulfonic" la numele hidrocarburii pe care este grefată grupa sulfonică. De exemplu:



Acid propansulfonic — *Acid benzensulfonic* — *Acid m-benzendisulfonic* — *Acid p-toluensulfonic*

Este necesar să se facă deosebirea între acizii sulfonici, în care sulful este legat direct de carbon, și esterii acidului sulfuric, în care sulful este legat prin intermediul oxigenului.

Acid sulfonic — Sulfat acid

15.7.2. Metode de obținere

Acizii sulfonici alifatici pot fi obținuți printr-unul din următoarele procedee:

1) Prin oxidarea energică a tiolilor (pag. 407)

2) Prin reacția halogenurilor de alchil cu sulfitul de sodiu, după un mecanism S_N2.

$$C_2H_5I + Na_2SO_3 \longrightarrow C_2H_5 - SO_3Na + NaI$$

3) Prin adiția bisulfitului de sodiu, contrar regulii lui Markovnicov, indusă de oxigen, la alchene.

$$CH_3—CH=CH_2 + NaHSO_3 \xrightarrow[H_2O,\ 25°C]{O_2} \underset{\text{Propansulfonat de sodiu}}{CH_3—CH_2—CH_2—SO_3Na}$$

4) Prin acțiunea unui amestec de clor și bioxid de sulf, în prezența luminii, asupra alcanilor se formează sulfocloruri, care prin hidroliză trec în acizi sulfonici,

$$R{-}H + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{Sulfoclorură}}{R{-}SO_2Cl} + HCl$$

$$R{-}SO_2Cl + H_2O \longrightarrow R{-}SO_3H + HCl$$

Sărurile de sodiu ale acizilor sulfonici *(mersoli)* astfel obținuți, numite *mersolați* sînt folosite ca agenți de udare și înmuiere în industria textilă.

Acizii sulfonici aromatici au, datorită utilizărilor lor numeroase, importanță mai mare decît cei din seria alifatică.

Acizii arilsulfonici se obțin *prin sulfonarea directă a hidrocarburilor aromatice.*

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \rightleftharpoons \underset{\text{Acid benzensulfonic}}{C_6H_5 - SO_3H} + H_2O$$

Agentul de sulfonare, în această reacție de substituție electrofilă, este trioxidul de sulf (pag. 135).

În funcție de temperatură, concentrația acidului și timpul de reacție se pot substitui pe moleculă, una sau mai multe grupe sulfonice.

Creșterea duratei de sulfonare duce la formarea de sulfone care fiind neutre se separă ușor de acizii sulfonici.

$$C_6H_5{-}SO_3H + C_6H_6 \longrightarrow \underset{\text{difenilsulfonă}}{C_6H_5{-}SO_2{-}C_6H_5} + H_2O$$

Grupa $-SO_3H$ fiind un substituent de ordinul II, orientează substituția electrofilă următoare pe inelul benzenic în poziția *meta*.

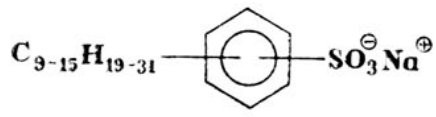
Acizii sulfonici se separă din masa de sulfonare, se purifică și se folosesc în general sub forma uneia dintre săruri. Metoda de separare cea mai des folosită se bazează pe faptul că sulfonații de calciu sau de bariu sînt mai solubili în apă decît sulfatul de calciu sau de bariu.

15.7.3. Proprietăți fizice

Acizii sulfonici aromatici sînt compuși cristalini, higroscopici solubili în apă și insolubili în solvenți organici uzuali. Sînt acizi tari, comparabili din acest punct de vedere cu acidul sulfuric și acidul periodic. Nu pot fi distilați. Sărurile lor de asemenea sînt solubile în apă.

Pe solubilitatea ridicată în apă a sărurilor de calciu și de bariu se bazează folosirea alchilarilsulfonaților de sodiu ca detergenți (ei, spre deosebire de săpun, spală și în ape dure).

Alchilarilsulfonații de sodiu folosiți ca detergenți au următoarea formulă generală:



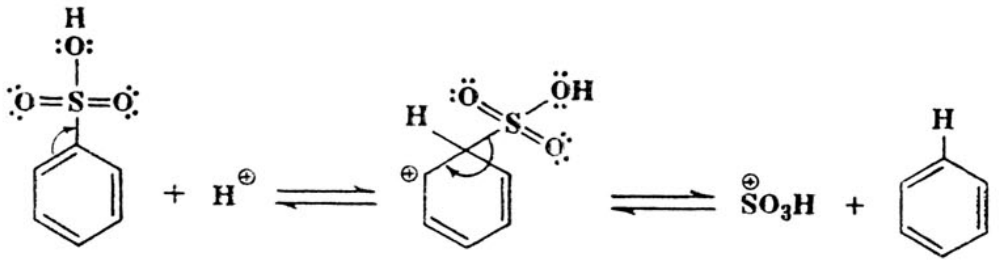
15.7.4. Proprietăți chimice

Acizii sulfonici pot da reacții de substituție a grupei sulfonice cu alte grupe funcționale și reacții ale grupei sulfonice.

1) La încălzire cu apa în prezența acizilor diluați acizii sulfonici *hirolizează.*

$$C_6H_5—SO_3H + H_2O \overset{H^{\oplus}}{\rightleftharpoons} C_6H_6 + H_2SO_4$$

Mecanismul reacției constă în atacul electrofil al protonului asupra atomului de carbon legat de sulf.



Hidroliza realizîndu-se cu ușurință, sulfonarea se poate folosi pentru blocarea unei poziții pe inelul aromatic în vederea evitării altei reacții în acea poziție, ulterior eliberîndu-se poziția respectivă (prin hidroliză).

2) Prin topirea alcalină, trec în fenoli, în urma unei reacții de substituție nucleofilă (pag. 195).

$$C_6H_5—SO_3Na + NaOH \longrightarrow C_6H_5—OH + Na_2SO_3$$

3) Prin topire cu cianură de potasiu se transformă în nitrili.

$$C_6H_5—SO_3Na + KCN \longrightarrow C_6H_5—CN + KNaSO_3$$

4) Prin tratare cu PCl_5 acizii sulfonici sau sărurile lor *se transformă în clorurile acizilor* corespunzătoare, numite *sulfocloruri,* similar cu acizii carboxilici (pag. 282).

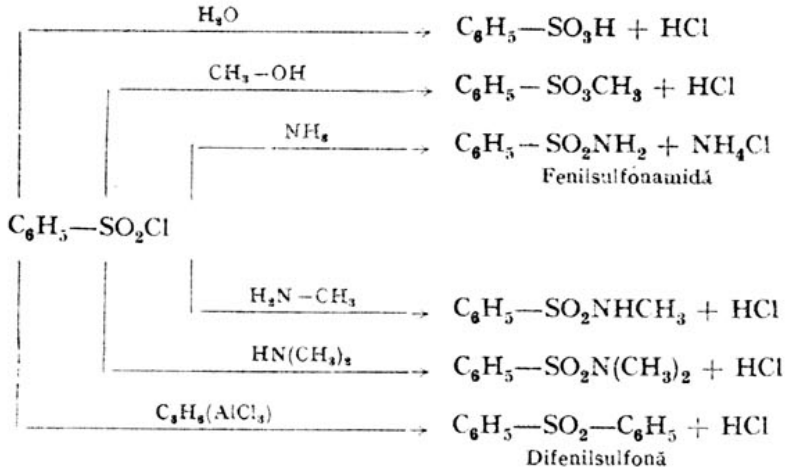
$$C_6H_5—SO_2ONa + PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{Benzensulfoclorură}}{C_6H_5—SO_2Cl} + POCl_3 + NaCl$$

Clorurile acizilor arilsulfonici se pot obține și prin sulfoclorurarea directă a hidrocarburilor aromatice folosind acidul clorsulfonic în exces. Se formează în prima etapă acidul sulfonic care trece în clorură sub acțiunea clorurantă a $Cl—SO_3H$.

$$C_6H_5—H + Cl—SO_3H \longrightarrow C_6H_5—SO_3H + HCl$$

$$C_6H_5—SO_3H + Cl—SO_3H \longrightarrow C_6H_5—SO_2Cl + H_2SO_4$$

Sulfoclorurile sînt stabile în contact cu apa rece dar apa caldă le hidrolizează.



Prin tratare cu alcooli, la simpla încălzire, sulfoclorurile se transformă în esteri.

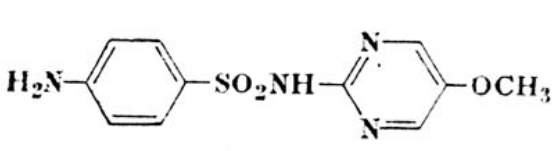
Arilsulfonații de alchil sînt agenți de alchilare ca și sulfații de alchil dar mai puțin toxici.

Sulfoclorurile reacționează cu amoniacul în exces, trecînd în *sulfonamide* sau *sulfamide*, compuși ușor de cristalizat, cu temperaturi de topire nete.

Aminele primare și secundare (nu și cele terțiare) reacționează similar cu amoniacul cu formarea de sulfonamide N-substituite.

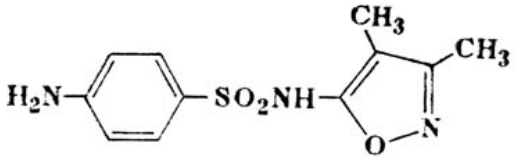
Reacțiile se realizează în soluții apoase de carbonat de sodiu pentru a neutraliza acidul clorhidric rezultat. Sulfonamidele puțin solubile, cristalizează.

Un număr important de medicamente, bacteriostatice, sînt compuși derivați de la sulfonamide de formulă generală $H_2N—C_6H_4—SO_2NH—R$, ca de exemplu, sulfatiazolul (pag. 495).



2-Sulfonamido-5-metoxipirimidină (Sulfametin)

și



3,4-Dimetilizoxazol-5-sulfanilamidă (Neoxazol)

Sulfamidele monoalchilate (la azot) avînd un atom de hidrogen mobil formează săruri cu hidroxizii alcalini,

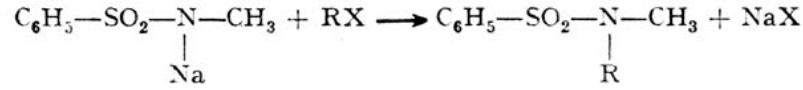
$$C_6H_5—SO_2NHCH_3 + NaOH \longrightarrow C_6H_5—SO_2—\underset{\displaystyle Na}{\underset{|}{N}}—CH_3 + H_2O$$

aceasta permite separarea sulfamidelor derivate de la aminele primare de cele derivate de la aminele secundare, insolubile în soluțiile alcaline.

Prin hidroliză în mediu acid se pot pune în libertate aminele.

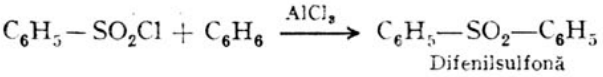
$$C_6H_5—SO_2NHCH_3 + H_2O \xrightarrow{HCl} C_6H_5—SO_3H + CH_3NH_2$$

Sărurile alcaline ale sulfonamidelor pot reacționa cu halogenuri de alchil,



după care prin hidroliză se pune în libertate o amină secundară. Aceasta constituie o metodă de a monoalchila o amină primară (fără a ajunge la amina terțiară).

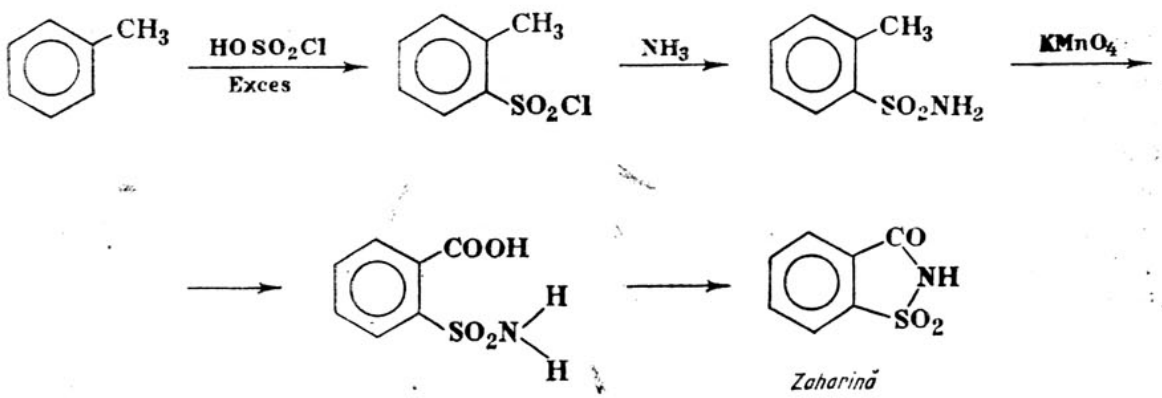
Clorurile acizilor sulfonici, sulfoclorurile, pot da reacții Friedel-Crafts conducînd la sulfone.



De la difenilsulfonă derivă sulfonele cu activitate antimicrobiană.

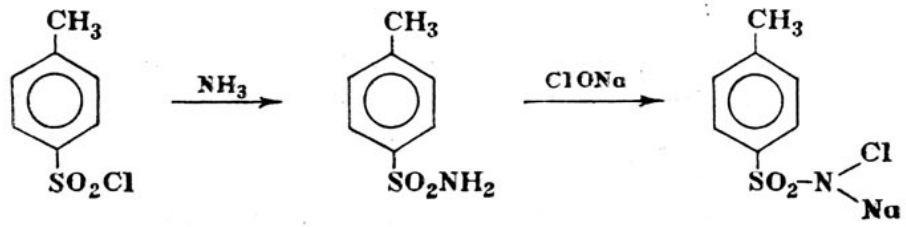
Dintre arilsulfocloruri, toluensulfoclorurile (*orto* și *para*) au importanță practică deosebită.

orto-Toluensulfoclorura, produs lichid, folosește la sinteza zaharinei, o sulfimidă benzoică.

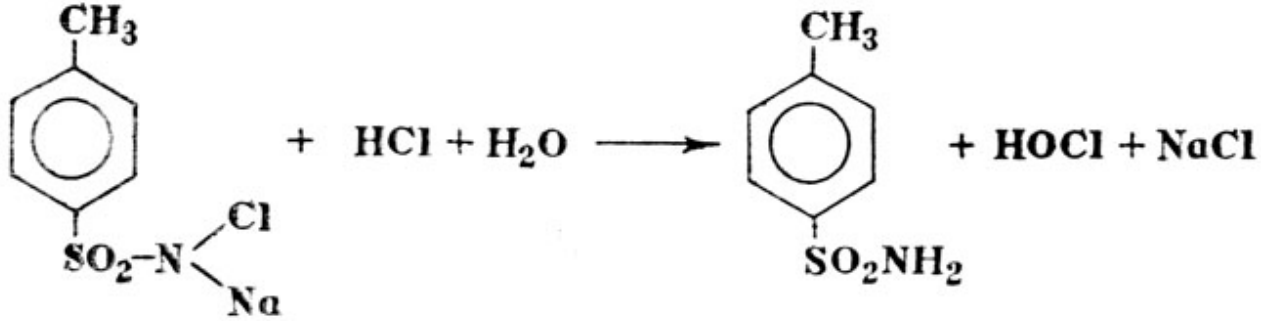


Atomul de hidrogen al funcției imidă, este deosebit de reactiv, el putînd fi înlocuit cu metale alcaline din hidroxizi sau carbonați alcalini (mai ușor decît la ftalimidă). Sarea de sodiu este solubilă în apă, față de imida nesalifiată, care este insolubilă; de aceea zaharina se comercializează, pentru gustul ei dulce, sub formă de sare de sodiu.

para-Toluensulfoclorura, produs solid (*T.t.* 69°C) este utilizată la sinteza *p*-toluenclorsulfonamidei sodate numită cloramină -*T*.



Cloramina-*T* are acțiune dezinfectantă datorită punerii în libertate a acidului hipocloros



Cloramina-*T* este folosită la dezinfectarea rănilor și la sterilizarea apei de băut.

16

COMPUȘI ORGANICI AI SILICIULUI FOSFORULUI ȘI ARSENULUI

16.1. COMPUȘI ORGANICI AI SILICIULUI

Elementele grupei a IV-a (C, Si, Ge, Sn, Pb) au în stratul de valență 2 electroni *s* și 2 electroni *p*. În combinații însă, în urma unei hibridizări sp^3 se realizează patru covalențe identice. Analiza cu raze *X* a $(CH_3)_4Si$ a arătat o structură tetraedrică ca și la compușii carbonului tetravalent. Proprietățile chimice ale compușilor carbonului diferă de ale siliciului, corespunzători, datorită diferenței tăriei legăturilor cu aceiași liganzi. De exemplu: C—H > Si—H; C—O < Si—O; C—Cl < Si—Cl; C—C > Si—Si.

Legătura C—H este mai puternică decît legătura Si—H cu 22,7 kcal, iar legătura C—C mai puternică decît legătura Si—Si cu 30 kcal/mol. Aceasta explică pentru ce *xilanii*, de formulă generală Si_nH_{2n+2}, sînt instabili în comparație cu alcanii corespunzători de formulă generală C_nH_{2n+2}. În schimb *siliconii polimeri*, cu legături Si—O—Si în lanț, au o stabilitate temică ridicată.

Siliciul, spre deosebire de carbon, nu formează legături multiple de tipul $\rangle Si{=}Si\langle$, $\rangle Si{=}C\langle$, $\rangle Si{=}O$ sau $\rangle Si{=}N-$ datorită faptului că la formarea legăturii p_π-p_π, (de exemplu în $\rangle Si{=}O$) cei doi orbitali au energii foarte diferite și în consecință o foarte mică acoperire.

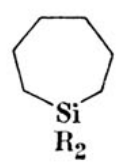
16.1.1. Nomenclatură și clasificare

În majoritatea *compușilor organici ai siliciului* atomul de siliciu este tetracoordinat. Se disting compuși mononucleari (cu un singur atom de siliciu în moleculă), oligomeri (cu un număr mic de atomi de siliciu în moleculă) și polimeri macromoleculari, care se denumesc corespunzător.

Silani, Si_nH_{2n+2}, la care prefixul di-, tri-, etc, indică numărul de atomi de siliciu din moleculă.

SiH_4;	$H_3Si—SiH_3$	CH_3SiH_3;	$(CH_4)_4Si$
Silan	Disilan	Metilsilan	Tetrametilsilan

Compuși heterociclici cu siliciu ca heteroatom cum sînt silaciclopentanii, silaciclohexanii și silacicloheptanii.



Organohalogensilani

$BrSiH_3$; Cl_2SiH_2; Cl_3SiCH_3

Bromsilan *Diclorsilan* *Triclormetilsilan*

Silanoli

H_3SiOH; CH_3SiH_2OH; $(CH_3)_2Si(OH)_2$

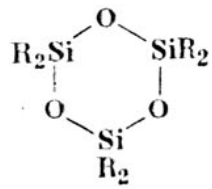
Silanol Metilsilanol Dimetilsilandiol

Siloxani, compuși care conțin grupa Si—O—Si (corespunzători eterilor)

$CH_3—O—SiH_2—O—SiH_3$; $(CH_3)_3SiOCH_3$; $CH_3Si(OCH_3)_3$

Metoxidisiloxan Trimetilmetoxisilan Metiltrimetoxisilan

Polisiloxani, (siliconi) cu formula generală $(R_2SiO)_n$ ce constau din polimeri liniari și ciclici.



Ciclotrisiloxani

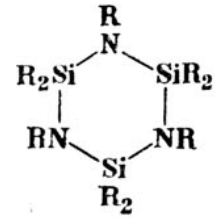
Aminosiloxani (silanamine),

H_3SiNH_2; $H_2Si(NH_2)_2$; $(CH_3)_3SiNH_2$

Silanamină Silandiamină Trimetilsililamină

Silazani, caracterizați prin prezența grupei Si—N—Si

$(H_3Si)_2NH$; $\overset{5}{Cl}\overset{4}{SiH_2}\overset{3}{NH}\overset{2}{SiH_2}\overset{1}{NH}SiH_2OH$



Disilazan *5-Clortrisilazanol* *Ciclotrisilazan*

16.1.2. Metode de obținere și proprietăți

Materia primă pentru toți compușii organici ai siliciului este *dioxidul de siliciu,* iar ca compuși intermediari se folosesc siliciul sau tetrahalogenurile de siliciu.

$$SiO_2 + C \longrightarrow Si + CO_2$$

$$SiO_2 + 4HF \longrightarrow SiF_4 + H_2O$$

$$SiO_2 + 2Cl_2 + C \longrightarrow SiCl_4 + CO_2$$

Siliciul elementar reacționează cu compuși halogenați alifatici sau aromatici la 250—500°C în prezența unor catalizatori metalici (cupru sau argint).

$$nRX + Si \xrightarrow[250-500°C]{Cu} R_nSiX_{4-n}$$

Compoziția produsului de reacție depinde de gradul de divizare a siliciului, de proporția și natura catalizatorului, temperatura și durata reacției. Procedeul este aplicat pentru obținerea industrială a metil și fenilclorsilanilor, folosiți ca monomeri.

$$CH_3Cl + Si \xrightarrow[300°C]{Cu(10\%)} SiCl_4 + CH_3SiHCl_2 + CH_3SiCl_3 + (CH_3)_2SiCl_2$$

$$C_6H_5—Cl + Si \xrightarrow[420°C]{Cu(50\%)} C_6H_5—SiCl_3 + (C_6H_5)_2SiCl_2$$

Alchilsilanii se pot obține prin tratarea halogenurilor de siliciu sau alchil (aril)-halogenurilor de siliciu cu reactivi organomagnezieni, organolitici sau cu sodiu metalic:

$$SiCl_4 + 4CH_3MgI \longrightarrow (CH_3)_4Si + 4MgICl$$

$$(C_6H_5)_3SiCl + C_6H_5CH_2MgCl \longrightarrow (C_6H_5)_3SiCH_2C_6H_5 + MgCl_2$$

$$Cl_3SiH + 3C_2H_5Li \longrightarrow (C_2H_5)_3SiH + 3LiCl$$

$$2(C_2H_5)_3SiCl + Na \longrightarrow (C_2H_5)_3Si—Si(C_2H_5)_3 + 2NaCl$$

Silanii au temperaturi de fierbere și de topire, în general, mai ridicate decît ale hidrocarburilor corespunzătoare.

Reactivitatea chimică a silanilor este mai ridicată decît a hidrocarburilor, legătura C—Si putînd fi ruptă de agenți electrofili sau nucleofili mai ușor decît legătura C—C.

Halogensilanii hidrolizează (ca și tetraclorura de siliciu) ușor cu formarea de silanoli

$$R_3SiCl + H_2O \longrightarrow R_3SiOH + HCl$$

$$(CH_3)_2SiCl_2 + H_2O \longrightarrow HO—Si(CH_3)_2—OH$$

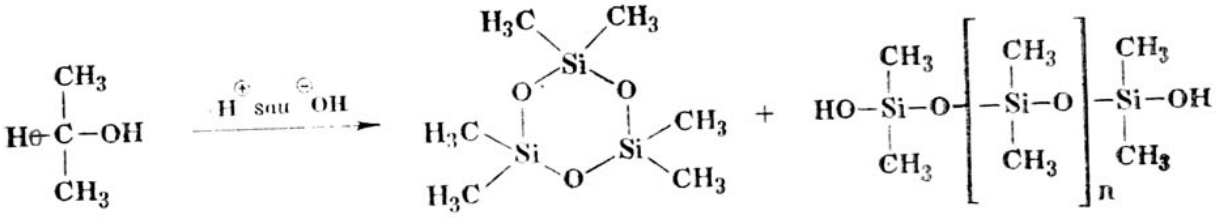
Silanolii pot fi considerați ca produși de substituție ai acidului ortosilicic, $Si(OH)_4$, deci acizi slabi, care au o mare tendință de autocondensare (singuri sau în mediu acid), cu eliminare de apă și formare de siloxani. Astfel, trimetilsilanolul nu poate fi izolat pur întrucît se transformă cu ușurință în hexametilsiloxan.

$$2(CH_3)_3Si—OH \longrightarrow (CH_3)_3Si—O—Si(CH_3)_3 + H_2O$$

Silanolii se formează, de asemenea, la hidroliza acidă a alcoxisilanilor:

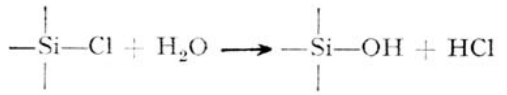
$$2(CH_3)_3Si—O—C_2H_5 \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} (CH_3)_3Si—O—Si(CH_3)_3 + 2C_2H_5OH$$

Silandiolii trec în urma reacțiilor de policondensare, catalizate de acizi sau baze, în polisiloxani ciclici (ciclosiloxani) sau liniari:

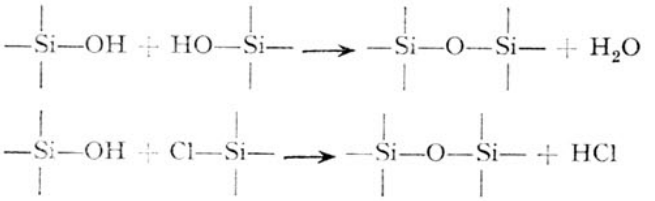


Polisiloxanii liniari au fost numiți siliconi considerîndu-se inițial că au o structură analoagă cetonelor $R_2Si{=}O$.

Pentru obținerea industrială a polisiloxanilor se folosesc amestecuri de R_2SiCl_2 și R_3SiCl la care se adaugă uneori $RSiCl_3$ (în care frecvent $R{=}CH_3$), care prin reacții de hidroliză



și de policondensare homo și heterofuncțională



formează lanțuri a căror lungime depinde de raportul dintre monomeri și de condițiile de reacție (îndeosebi de îndepărtarea acidului clorhidric). Rezultă astfel uleiuri a căror viscozitate variază puțin cu temperatura, cu o stabilitate termică ridicată, folosite ca fluide hidraulice și ca lubrifianți. De asemenea, se obțin unsori consistente și cauciucuri rezistente la încălzire și oxidare, ca și rășini folosite ca izolatori ai bobinajelor motoarelor electrice ce funcționează la temperaturi ridicate.

16.2. COMPUȘI ORGANICI AI FOSFORULUI

Fosforul, care este situat în grupa a V-a, perioada a III-a a sistemului periodic este considerat nemetal tipic. În comparație cu azotul este mai electropozitiv și de aceea compușii cu oxigenul și halogenii sînt mai stabili, iar compusul cu hidrogenul (PH_3) mai puțin stabil decît al azotului (NH_3).

În tabela 34 sînt trecute valorile energiilor de legătură în diferiți compuși ai fosforului.

TABELA 34

Energii de legătură în diferiți compuși ai fosforului

Legătura	E, kcal/mol	Legătura	E, kcal/mol
P—H în PH_3	77	P=O	140
P—C în $P(CH_3)_3$	63	P—Cl în PCl_3	78
P—O	95	P—P în P_4	48

Interpretarea mecanic cuantică a datelor spectroscopice duce la concluzia că fosforul are următoarea configurație electronică: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$.

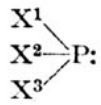
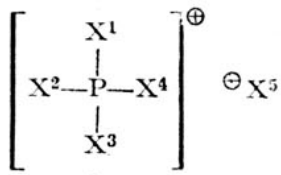
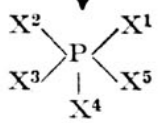
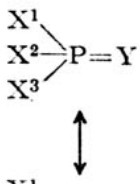
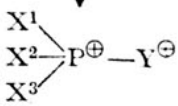
El manifestă tendința de a completa orbitalii $3p$ cu electroni spre a atinge configurația argonului: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$, formînd compuși în care este tricovalent. Totodată poate grupa în acest strat pînă la 12 electroni (cu participarea orbitalilor $3d$ neocupați) formînd pînă la șase legături covalente.

După natura orbitalilor și a hibrizilor atomului de fosfor în diferite legături, se deosebesc următoarele tipuri de structuri de bază: p^3, sp^3, sp^3d și sp^3d^2.

Compușii organici ai fosforului se pot grupa în trei clase mari, în funcție de tipul structural de legătură (tabela 35).

TABELA 35

Clasificarea compușilor organici ai fosforului

Număr de coordinație	*Formula generală*		*Denumirea subclaselor*
3		R_3P	Fosfine
		$R_2P—OR$	Compuși fosfinoși
		$RP(OR)_2$	Compuși fosfonoși
		$P(OR)_3$	Compuși fosforoși
5			Săruri de fosfoniu
			Fosforani
4			Alchiliden fosforani
		$R_2P(O)OR$	Compuși fosfinici
		$RP(O)(OR)_2$	Compuși fosfonici
		$(RO)_3PO$	Compuși fosforici

În prima clasă intră compușii fosforului tricovalent, caracterizați prin existența electronilor neparticipanți la atomul de fosfor. Fosforul, spre deosebire de azot nu formează legături duble σ-π.

A doua clasă este constituită din compușii fosforului cu număr de coordinație cinci în care legăturile nu au caracter parțial de dublă legătură, prin aceasta asemănîndu-se cu compușii fosforului tricovalent, dar deosebindu-se de aceștia prin participarea de orbitali *d*. Asemenea compuși nu se întîlnesc la azot care poate fi numai tricovalent.

A treia clasă cuprinde compuși în care fosforul are numărul de coordinație patru și legături cu caracter de dublă legătură.

La rîndul lor compușii fosforului dintr-o clasă se pot grupa în subclase pentru care se folosește o nomenclatură specifică (tabela 35).

16.2.1. Compuși cu fosfor trivalent

Fosfinele, analoage aminelor, pot fi primare, secundare sau terțiare.

Fosfinele alifatice, primare și secundare se pot obține, ca și aminele, prin alchilarea directă a hidrogenului fosforat. Se folosește de fapt iodură de fosfoniu, halogenura de alchil și oxid de zinc pentru fixarea acidului iodhidric rezultat din reacția de alchilare:

$$\overset{\oplus}{P}H_4I^{\ominus} \xrightarrow[-HI]{} PH_3 \xrightarrow{C_2H_5I} C_2H_5\overset{\oplus}{P}H_3I^{\ominus} \xrightarrow[-HI]{} C_2H_5PH_2$$

Fosfinele terțiare se pot obține din compuși organomagnezieni și triclorură de fosfor:

$$3\,C_2H_5MgBr + PCl_3 \longrightarrow (C_2H_5)_3P + 3\,MgBrCl$$

Fosfinele aromatice primare și secundare (ca și cele alifatice) rezultă la hidroliza clorfosfinelor, care trec în acizi fosfinici monosubstituiți sau fosfinoxizi disubstituiți, iar aceștia se disproporționează la încălzire.

$$3\,RPCl_2 \xrightarrow[-HCl]{H_2O} 3\,RPH(O)OH \longrightarrow RPH_2 + 2\,RPO(OH)_2$$

$$2\,R_2PCl \xrightarrow[-HCl]{H_2O} 2\,R_2PH(O) \longrightarrow R_2PH + R_2P(O)OH$$

Fosfinele aromatice terțiare se pot obține, de asemenea, din compuși organomagnezieni și triclorură de fosfor.

Fosfinele aromatice primare se obțin și prin reducerea arildiclorfosfinelor cu hidrură de litiu și aluminiu.

$$ArPCl_2 \xrightarrow{LiAlH_4} ArPH_2$$

La rîndul lor *alchilclorfosfinele* $RPCl_2$ și R_2PCl se obțin din reacția triclorurii de fosfor cu compuși organometalici puțin reactivi ca cei ai plumbului și cadmiului, iar *arilclorfosfinele* din reacție cu compuși organomercurici.

$$Ar_2Hg + PCl_3 \longrightarrow Ar_2PCl + HgCl_2$$

Arildiclorfosfinele se pot obține direct din hidrocarburi aromatice și triclorură de fosfor printr-o reacție Friedel-Crafts. Se formează în prima etapă un complex cu clorura de aluminiu care se descompune cu oxiclorură de fosfor; aceasta formează cu triclorura de aluminiu un complex mai stabil decît al diclorfosfinei.

$$ArH + PCl_3 + AlCl_3 \xrightarrow{-HCl} ArPCl_2 \cdot AlCl_3 \xrightarrow{POCl_3} ArPCl_2 + POCl_3 \cdot AlCl_3$$

Fosfinele alifatice sînt produse gazoase (metilfosfina are *T.f.* — 14°C) sau lichide (trimetilfosfina are *T.f.* 37°C) cu miros urît, toxice, care se aprind în contact cu aerul.

Trifenilfosfina este un compus cristalin (*T.t.* 79,5°C), incolor, stabil la contactul cu aerul, folosit în sinteza organică.

Bazicitatea fosfinelor primare este inferioară față de aceea a aminelor primare corespunzătoare. Volumul atomului de fosfor fiind mai mare decît al atomului de azot, bazicitatea fosfinelor terțiare nu scade față de aceea a fosfinelor secundare ca în cazul aminelor.

16.2.2. Compuși ai fosforului cu număr de coordinație cinci

Se cunosc compuși organici ai fosforului cum sînt *sărurile și bazele cuaternare de fosfoniu* în care fosforul are numărul de coordinație cinci. Formarea lor din compușii organofosforici trivalenți se datorește perechii libere de electroni de la fosfor. De exemplu:

$$(CH_3)_3P \xrightarrow{HCl} (CH_3)_3\overset{\oplus}{P}HCl^{\ominus}$$ Clorură de trimetilfosfoniu

$$(CH_3)_3P \xrightarrow{BCl_3} (CH_3)_3P^{\oplus}:\overset{\ominus}{B}Cl_3$$ Trimetilfosfintricloroboran.

$$(CH_3)_3P \xrightarrow{CH_3Cl} (CH_3)_4\overset{\oplus}{P}\,Cl^{\ominus}$$ Clorură de tetrametilfosfoniu

La extrema opusă sărurilor de fosfoniu se găsesc compușii de tipul $(C_6H_5)_5P$, în care fosforul are clar numărul de coordinație 5.

Pentafenilfosforul, a fost sintetizat din iodură de tetrafenilfosfoniu și fenillitiu.

$$(C_6H_5)_4P^{\oplus}\ I^{\ominus} + C_6H_5Li \longrightarrow (C_6H_5)_5P + \overset{\oplus\ominus}{Li}I$$

Esterii aromatici, fosfiniții, fosfoniții și fosfiții reacționează cu compușii halogenați formînd compuși stabili de tipul *fosforanilor*.

$$P(OC_6H_5)_3 + CH_3I \longrightarrow (C_6H_5O)_3P\begin{matrix} I \\ \diagup \\ \diagdown \\ CH_3 \end{matrix}$$

16.2.3. Compuși ai fosforului cu număr de coordinație patru

Din această clasă fac parte pe de o parte compuși fosfinici, fosfonici și fosforici, iar pe de altă parte alchilidenfosforani.

1) O metodă generală de obținere a compușilor cu fosfor pentavalent, cunoscută sub denumirea de *transpoziția* Arbuzov constă în tratarea esterilor acizilor fosfinos R'_2POR, fosfonos $R'P(OR)_2$ și fosforos $(RO)_3P$, în care fosforul este trivalent, cu halogenuri de alchil.

$$(C_6H_5)_2POR + R'X \longrightarrow (C_6H_5)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}—R' + RX$$

Fosfinoxid

$$C_6H_5P(OR)_2 + R'X \longrightarrow C_6H_5—\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{OR}{|}}{P}}—R' + RX$$

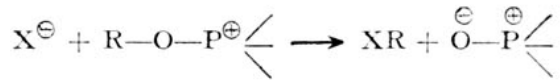
Ester fosfinic

$$P(OR)_3 + R'X \longrightarrow (RO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}—R' + RX$$

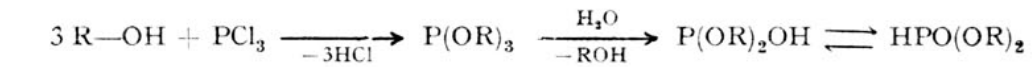
Ester fosfonic

Reacția are loc în două etape: în prima etapă se formează o sare de fosfoniu instabilă care, în a doua etapă, prin încălzire se descompune.

Se consideră că etapa a doua este o reacție de substituție nucleofilă care decurge după un mecanism bimolecular, S_N2, întrucît este însoțită de schimbarea activității optice.

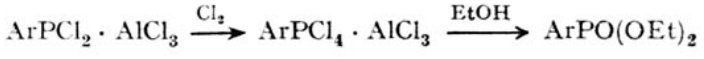


2) Esterii fosforici se pot obține și din esteri fosforoși. Aceștia rezultă la tratarea triclorurii de fosfor cu alcooli, fiind tautomeri cu dialchilfosfiții.



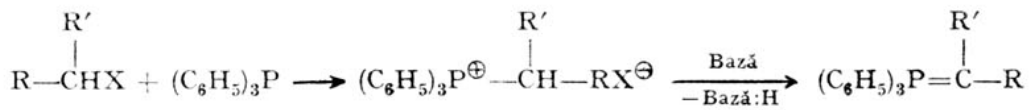
Prin tratarea fosfonaților cu sodiu rezultă un compus sodat, care se alchilează cu halogenuri de alchil.

3) Esterii acizilor arilfosfonici se pot obține prin adiția de clor la complexul arildiclorfosfinelor cu clorură de aluminiu (pag. 423) urmată de descompunerea cu etanol.

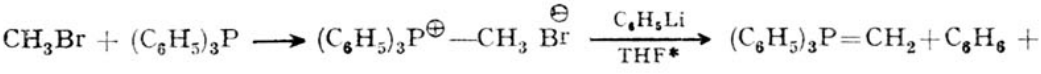


În compușii fosforului pentavalent există legături simple și o legătură care se formulează ca dublă (P=O, P=S, P=NR, P=CR_2). La formarea acestei legături participă și un orbital *d* al fosforului. Ea a fost considerată și coordinativă $P^{\oplus}—O^{\ominus}$ ca în aminoxizi, dar măsurarea lungimii ei și a momentului electric arată că este o legătură intermediară între legătura simplă și dublă.

Fosforilide. Prin tratarea unei fosfine, ca trifenilfosfina, cu o halogenură de alchil se formează *ilida* după un proces în două stadii: atacul nucleofil asupra halogenurii de alchil cu formarea unei sări de fosfoniu și smulgerea unui proton cu ajutorul unei baze.

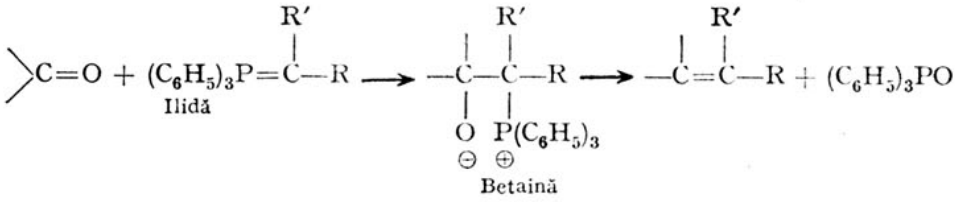


Se pot folosi diferite baze ca alcooxizii și compușii organometalici în diferiți solvenți; de exemplu:

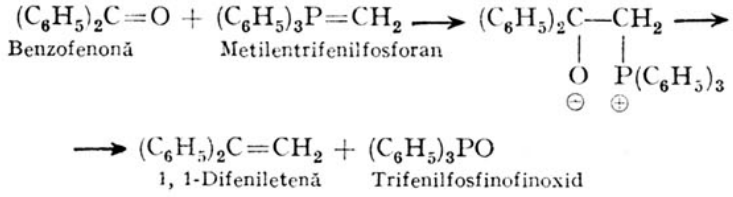


* Tetrahidrofuran (pag. 477)

La tratarea compușilor carbonilici cu ilide are loc înlocuirea oxigenului carbonilic, =O, cu grupa =CRR′ rezultînd alchene (*reacția* Wittig).

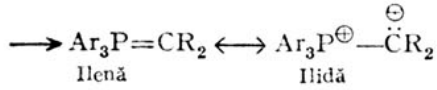


Sinteza are loc ca urmare a atacului nucleofil asupra atomului de carbon carbonilic de către ilidă cînd se formează o *betainã* * care se descompune spontan. De exemplu:



Reacția Wittig permite obținerea de alchene din cetone, dubla legătură C=C luînd exact locul dublei legături C=O.

În alchilidenfosforani numiți *ilene*, dubla legătură P=C, la care participă și un orbital *d* al fosforului, este probabil foarte polară și poate fi reprezentată prin două structuri limită:



16.3. COMPUȘI ORGANICI AI ARSENULUI

Arsenul fiind un element mai electropozitiv decît azotul și fosforul, compușii săi organici vor avea proprietăți diferite de cele ale compușilor azotului și fosforului. De exemplu, *arsinele* primare și secundare ca metilarsina CH_3AsH_2 și dimetilarsina $(CH_3)_2AsH$ care conțin legături As—H, sînt mai puțin stabile decît fosfinele, ele descompunîndu-se la încălzire și oxidîndu-se la aer.

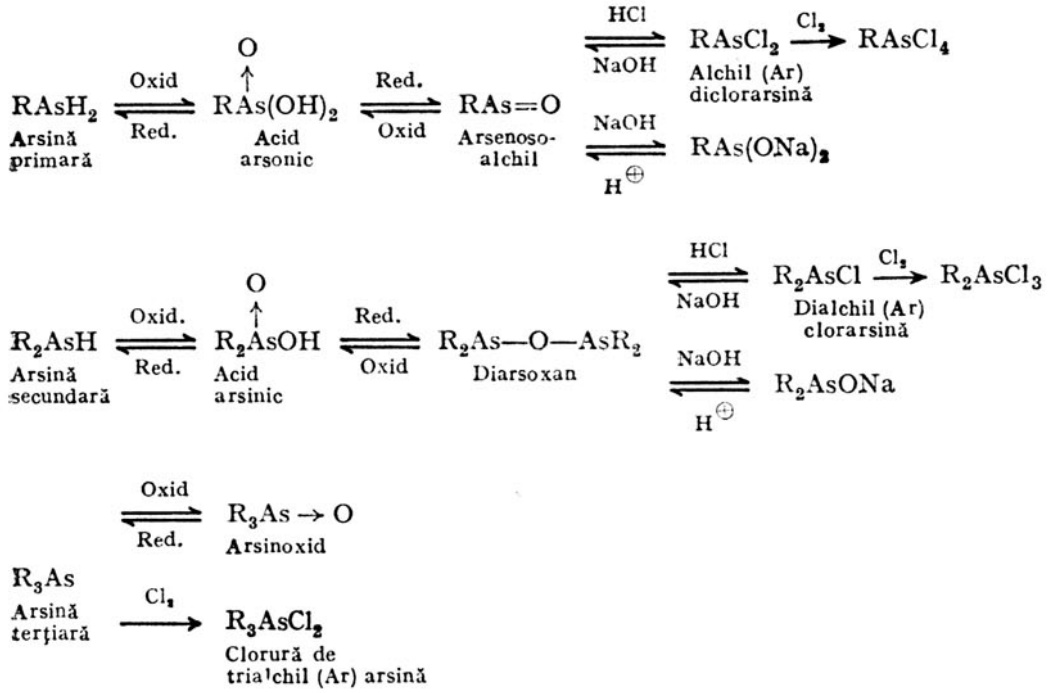
Bazicitatea arsinelor este mai mică decît a aminelor și fosfinelor și crește de la cele primare la cele terțiare.

Diferențele între proprietățile compușilor organici ai arsenului și fosforului se datoresc și faptului că stabilitatea compușilor în care arsenul este trivalent și pentavalent este aproximativ aceeași, în timp ce stabilitatea compușilor în care fosforul este pentavalent este mai mare decît a celor în care este trivalent.

---

* Betaine se numesc și derivații metilați cuaternari ai aminoacizilor, de exemplu: $HOOC—CH_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3Cl^{\ominus}$

Transformările reciproce ale arsinelor, ale derivaților lor oxigenați și clorurați pot fi reprezentate schematic astfel:



Oxidarea arsinelor primare se poate opri la acizi arsonici prin a căror reducere se obțin arsinoxizii; aceștia reacționează cu acidul clorhidric cu formare de clorarsine, compuși deosebit de toxici. Metildiclorarsina, CH_3AsCl_2 (*T.f.* 133°C) și etildiclorarsina (*T.f.* 156°C) au fost folosite ca gaze de luptă.

Radicalul $(CH_3)_2As$ a fost numit *cacodil*, și s-a crezut în secolul trecut că este un radical liber, dar de fapt el are o formulă dublă. El poate fi obținut din dimetilclorarsină:

$$2\,(CH_3)_2AsCl + Zn \longrightarrow (CH_3)_2As{-}As(CH_3)_2 + ZnCl_2$$

Una din căile de obținere a *compușilor aromatici ai arsenului*, folosește săruri de diazoniu și arsenit de sodiu (în soluții diluate în prezența sulfatului de cupru catalizator). De exemplu:

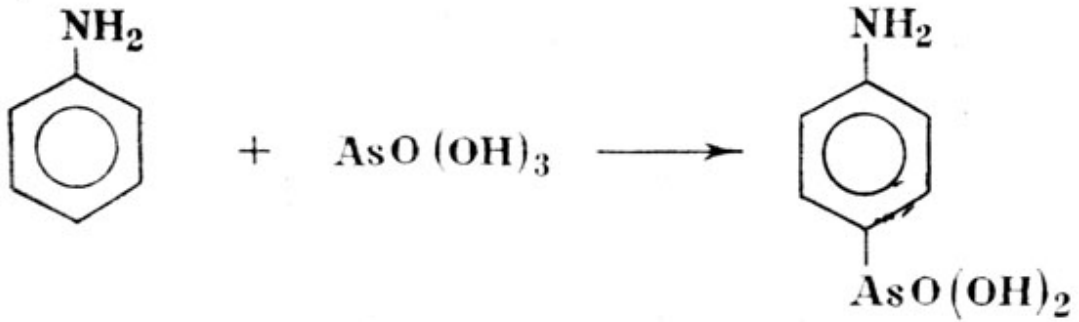
$$C_6H_5{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}NCl^{\ominus} + NaOAs(ONa)_2 \longrightarrow C_6H_5{-}As(O)(ONa)_2 + N_2 + NaCl$$

Din sarea de sodiu, se precipită prin acidulare *acidul fenilarsonic* $C_6H_5AsO(OH)_2$, care prin reducere cu dioxid de sulf trece în *fenilarsinoxid* C_6H_5AsO. Acesta formează o sare de sodiu care poate reacționa cu o sare de diazoniu ca de exemplu clorura de diazobenzen formînd sarea de sodiu a *acidului difenilarsinic*.

$$C_6H_5{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}NCl^{\ominus} + C_6H_5As(ONa)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2As(O)ONa + N_2 + NaCl$$

Acidul difenilarsinic trece prin reducere cu dioxid de sulf în difenilarsinoxid $[(C_6H_5)_2As]_2O$, care cu acidul clorhidric formează *difenilclorarsina* $(C_6H_5)_2AsCl$, compus iritant al căilor respiratorii, folosit ca gaz de luptă (*T.t.* 40°C, *T.f.* 333°C) sub formă de aerosoli.

Nucleele aromatice activate ale aminelor și fenolilor se pot arsenia direct prin acțiunea acidului arsenic, de exemplu:



Acid arsanilic

Sarea de sodiu a acidului arsanilic, numită *atoxil* este toxică pentru protozoarele care provoacă boala somnului și sifilisul, dar este prea toxică pentru om pentru a putea fi folosită ca medicament.

17

COMPUȘI ORGANOMETALICI

În *compușii organometalici* atomul de metal este legat nemijlocit de atomul de carbon dintr-un radical alchil sau aril. Această definiție exclude sărurile acizilor organici, aminele sau amidele substituite cu un metal și complecșii chelatici, pentru că în toți acești compuși atomul de metal este legat de atomul de carbon printr-un al treilea element.

Formarea compușilor organoelementari este o proprietate foarte generală pentru elementele chimice; cu excepția gazelor rare, pentru majoritatea elementelor se cunosc compuși organici.

17.1. CLASIFICARE

O delimitare a compușilor organometalici de restul compușilor organoelementari se poate face ținînd seama de polaritatea elementului în legătura cu carbonul. În compușii organometalici elementele (M) au polaritate pozitivă în contrast cu compușii cu halogenii, oxigenul, sulful, azotul, fosforul etc., care au polaritate negativă.

$R^{\delta\ominus}—M^{\delta\oplus}$ — Compus organometalic

$R^{\delta\oplus}—X^{\delta\ominus}$ — Compus organic obișnuit

Cîteva elemente C, H, Si, formează cu carbonul legături nepolare sau slab polare.

Legăturile carbon—metal se pot împărți în cinci tipuri: ionice, covalente σ, cu deficit de electroni, nelocalizate în sisteme polinucleare și dative.

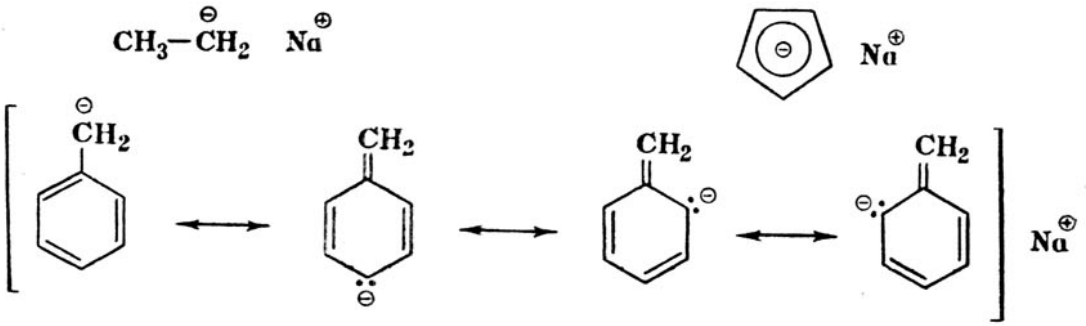
17.2. TIPURI DE LEGĂTURI CARBON—METAL

17.2.1. Legături ionice

Cum a fost arătat mai înainte toate legăturile carbon—metal fiind polarizate $C^{\delta\ominus}—Me^{\delta\oplus}$ au un anumit grad de caracter ionic. Legăturile ionice sînt însă numai acelea în care există o separare netă a sarcinilor și se realizează cînd diferența între electronegativitatea metalului și cea a carbonului este suficient de mare.

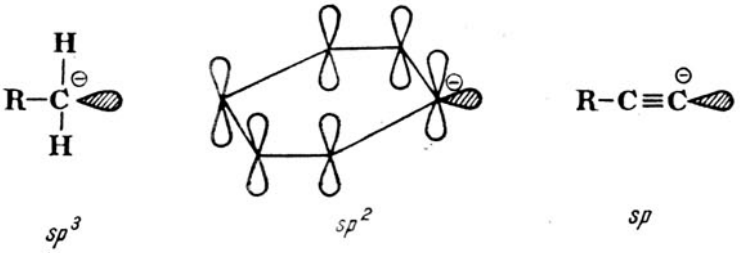
Metalele alcaline și alcalino-teroase puternic electropozitive vor da compuși organometalici cu legături carbon-metal ionice. Litiul, beriliul și chiar magneziul din cauza polarizabilității ridicate a atomilor lor formează legături carbon—metal cu caracter covalent pronunțat.

În legăturile ionice carbon-metal grupa organică se găsește sub formă de carboanion cu sarcina negativă localizată la un atom de carbon, ca în etilsodiu, sau delocalizată pe mai mulți atomi de carbon, ca în ciclopentadienilsodiu sau benzilsodiu.

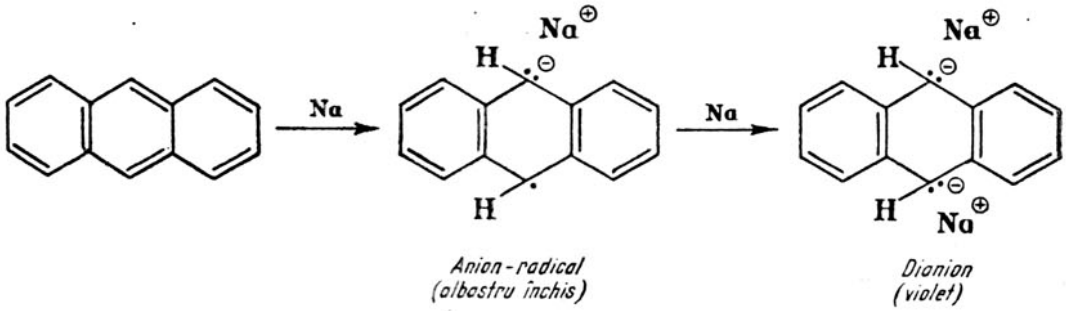


Delocalizarea sarcinii determină stabilizarea carbanionului însoțită de o scădere a reactivității sale.

Localizarea sarcinii se poate produce la orbitalii hibrizi sp^3, sp^2 sau sp ai atomului de carbon, reactivitatea carbanionilor formați scăzînd în ordinea $sp^3 > sp^2 > sp$ datorită creșterii electronegativității atomului de carbon corespunzător hibridizat ca de exemplu, la următorii carbanioni:



Compușii organometalici cu legături ionice se formează și prin adiția unuia sau a doi electroni, cedați de metale alcaline sistemului electronic al unei hidrocarburi aromatice fără substituție de hidrogen. De exemplu antracenul trece, în prezența sodiului, în eter etilic, într-un anion-radical sau un dianion



Naftalina formează un anion-radical în eteri și un dianion în amoniac lichid.

17.2.2. **Legături covalente** σ (bicentrice bielectronice)

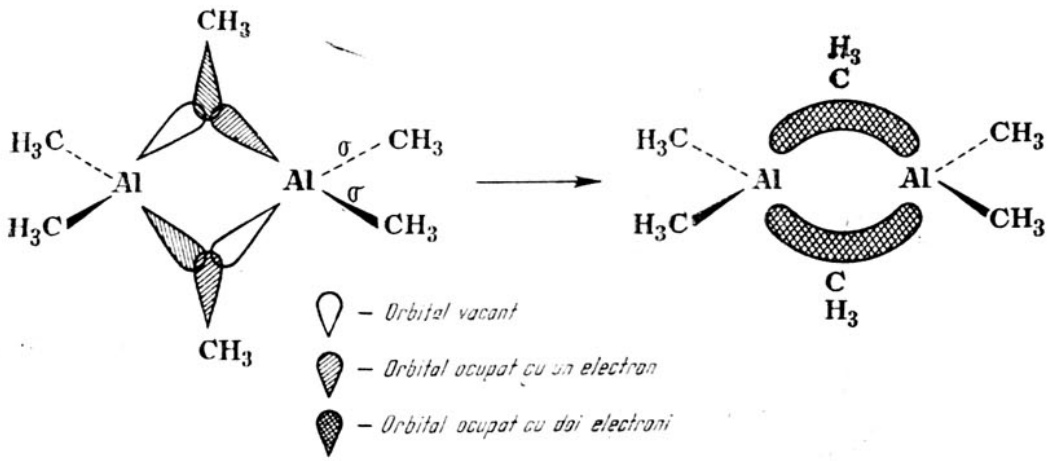
Metalele tipice (netranziționale) ca Sn, Pb, As, Si, Al formează legături covalente σ RnM, în care *n* este valența metalului, polaritatea legăturii depinde de diferența de electronegativitate dintre carbon și metal.

Metalele tranziționale formează compuși de tipul RnM instabili ca $(CH_3)_4Ti$ datorită ocupării incomplete a orbitalilor. Prezența însă a unor liganzi cu proprietăți donor-acceptoare (π-acceptori) ca CO, PR_3, $C_5H_5^{\ominus}$ etc. le mărește stabilitatea, de exemplu $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiR_2$.

Stabilitatea (termică) a legăturii C—M poate fi ridicată prin accentuarea caracterului său polar, substituind hidrogenul din grupa organică cu atomi atrăgători de electroni ca cei de fluor și de clor. De exemplu, compușii $(CF_3)_nM$ și $(C_6F_5)_nM$ sînt mai stabili decît omologii lor nefluorurați. De asemenea, stabilitatea legăturii C—M este mai ridicată la compușii aromatici (în care atomul de carbon legat de metal făcînd parte dintr-un sistem aromatic este mai electronegativ), decît la compușii alifatici.

17.2.3. **Legături cu deficit de electroni** (policentrice localizate)

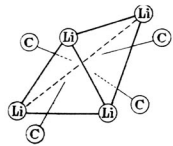
Pentru compușii organometalici ai beriliului (R_2Be) și aluminiului (R_3Al), care sînt polimerizați, se admite existența unor legături „numite" deficitare de electroni sau policentrice în care o pereche de electroni leagă trei atomi. De exemplu, în trimetilaluminiu care este dimer, atomul de aluminiu este hibridizat sp^3; cu doi din cei patru orbitali (orientați tetraedric) formează două legături covalente σ, H_3C—Al, iar cu ceilalți doi (dintre care unul vacant), prin suprapunere cu orbitalul sp^3 al grupei CH_3, se formează orbitali de tip „banană", ocupați de o pereche de electroni.



Se realizează astfel legături tricentrice bielectronice, în care o pereche de electroni leagă trei atomi în fiecare punte Al ... CH_3 ... Al. Ele sînt mai slabe decît legăturile bicentrice necesitînd o energie de disociere de 20,4 kcal/mol, apropiată de a celor mai slabe legături covalente.

17.2.4. Legături nelocalizate în sisteme polinucleare

În tetramerii $(LiR)_4$ și hexamerii $(LiR)_6$ ca de exemplu $(LiCH_3)_4$ și $(LiC_2H_5)_4$, grupa organică se leagă simultan de mai mulți atomi de litiu, frecvent de trei din poliedrele formate de ei, legăturile Li—C neputîndu-se individualiza.



Grupa CH_3 se găsește în $(LiCH_3)_4$ la egală distanță de atomii de litiu ai unei fețe a tetraedrului.

17.2.5. Legături dative cu participarea orbitalilor d ai metalului

Metalele tranziționale care au orbitali *d* vacanți formează cu molecule organice nesaturate, care au orbitali de antilegătură vacanți, legături donoare de electroni în două sensuri; de la ligand la metal, *legătură dativă* și de la metal la ligand, *legătură retrodativă*. Astfel de liganzi pot fi monoxidul de carbon (:C≡O), izonitrilii (:C≡N—R), carbenele (:CRR') etc.

Legături dative se produc și între molecule nesaturate (alchene) care pot ceda electroni π din orbitalii lor de legătură π, orbitalilor vacanți *d* ai metalului și pot accepta electroni în orbitalii de antilegătură π^*.

De exemplu, etena donează metalului electroni din orbitalul său de legătură π și acceptă electroni în orbitalul său de antilegătură π^* (Fig. 61).

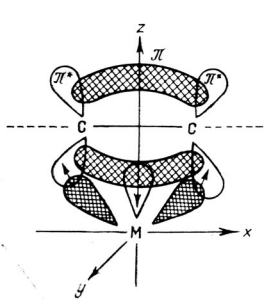
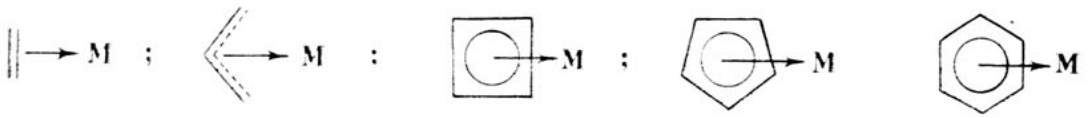


Fig. 61. Formarea legăturilor în complecșii π-olefinici.

Numărul de electroni π depinde de natura ligandului; doi pentru etenă, trei pentru grupa alil, patru pentru ciclobutadienă, cinci pentru grupa ciclopentadienil, șase pentru benzen.



17.3. COMPUȘI ORGANOMETALICI AI METALELOR ALCALINE

Metalele alcaline avînd un singur electron pe ultima orbită, pe care îl pierd cu ușurință formînd cationi, compușii lor organometalici sînt ionici (pag. 430).

17.3.1. Compuși organolitici

Pentru sinteza *compușilor organolitici* se folosește ca materie primă litiul metalic.

Dacă se urmărește izolarea compușilor organolitici, se tratează compușii organomercurici cu litiu metalic în exces într-un solvent inert (hidrocarburi) care nu-i solvatează.

$$2Li + R_2Hg \longrightarrow 2\,RLi + Hg$$

După separarea mercurului și îndepărtarea solventului, compușii organolitici cristalizează.

Dacă se urmărește folosirea imediată a compusului organolitic în alte sinteze, atunci se aplică sinteza directă din halogenuri de alchil sau de aril și litiu metalic:

$$2\,Li + RX \longrightarrow RLi + LiX$$

Pentru această reacție se folosesc, de asemenea, hidrocarburile ca solvenți, evitîndu-se eterii ale căror molecule pot fi scindate. Carbanionul compusului organolitic extrage un proton din molecula eterului după care noul anion se descompune spontan,

$$\overset{\delta\ominus}{R}:\overset{\delta\oplus}{Li} + H:CH_2-CH_2-O-C_2H_5 \longrightarrow RH + CH_2=CH_2 + C_2H_5O^{\ominus}\ Li^{\oplus}$$

această reacție, în general nedorită, se folosește la obținerea benzillitiului prin scindarea benzilmetileterului întrucît benzillitiul nu se poate obține direct, din clorură de benzil și litiu rezultînd difeniletan.

$$C_6H_5-CH_2-O-CH_3 + Li \xrightarrow{0^{\circ}C} C_6H_5-CH_2Li + LiO-CH_3$$

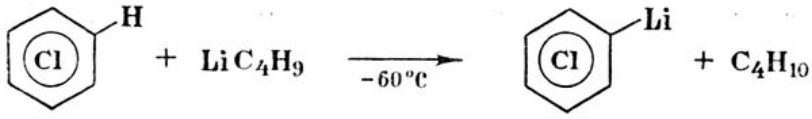
Metillitiul și fenillitiul nu descompun eterul.

Compușii organolitici ai compușilor polihalogenați ca hexaclorbenzenul și pentaclorpiridina se pot obține prin reacții de schimb litiu-halogen ca de exemplu:

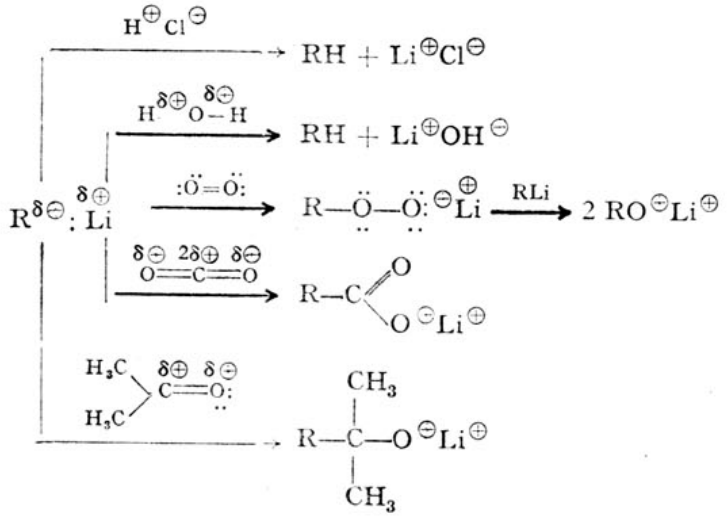
$$C_6H_5 + LiC_4H_9 \longrightarrow C_6H_5Li + C_4H_9Cl$$

Litiul se asociază grupei organice celei mai electronegative.

Butillitiul este folosit și la metalarea pentaclorbenzenului, a tetra- și triclorbenzenilor (ca și a compușilor fluorurați corespunzători).



Compușii organolitici sînt asociați sub formă de tetrameri, $(LiR)_4$ și hexameri, (pag. 432) fapt dovedit cu ajutorul spectrometriei de masă. (În abundență mare se găsesc ionii moleculari $Li_4Et_3^{\oplus}$ și $Li_6Et_5^{\oplus}$.)



Întrucît compușii organolitici se aprind în contact cu oxigenul și sînt descompuși de dioxidul de carbon și apa din atmosferă, sinteza și manipularea lor se execută în atmosferă inertă.

Obținîndu-se ușor și fiind solubili în solvenți inerți compușii organolitici sînt folosiți ca agenți de alchilare și arilare a metalelor și în diferite sinteze organice.

17.3.2. Compuși organosodici și organopotasici

Compușii organometalici ai sodiului, potasiului și ai celorlalte metale alcaline mai grele (rubidiu și cesiu) avînd un caracter ionic mult mai pronunțat decît compușii organolitici sînt mai reactivi, greu solubili în solvenți organici și nevolatili. Reacționînd ușor cu oxigenul, apa și dioxidul de carbon din aer se purifică greu și de aceea se obțin în soluție, formă în care se folosesc ca intermediari.

Compușii organosodici se pot obține similar cu compușii organolitic (pag. 433) din compuși organomercurici și sodiu în alcani ca solvenți. Dacă se folosește benzenul ca solvent, acesta se metalează rezultînd fenilsodiu (și similar fenilpotasiu).

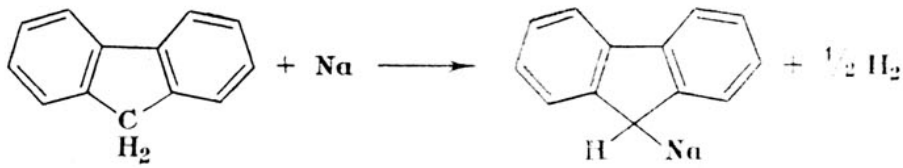
$$C_6H_6 + C_4H_9Na \longrightarrow C_6H_5Na + C_4H_{10}$$

Folosind amilsodiul se poate metala și etena:

$$CH_2{=}CH_2 + C_5H_{11}Na \longrightarrow CH_2{=}CHNa + C_5H_{12}$$

Cîteva hidrocarburi, acetilenele, ciclopentadiena, indenul, flourenul și trifenilmetanul care au „aciditate" pronunțată pot reacționa direct cu metale alcaline.

De exemplu, indenul și fluorenul reacționează cu sodiu, amidură de sodiu și chiar cu hidroxid de sodiu la încălzire.



Majoritatea compușilor organometalici din această grupă (conținînd Na, K, Rb, Cs) au caracter ionic cu o separare accentuată a sarcinilor. Cînd este posibilă delocalizarea sarcinii negative pe mai mulți atomi, anionul este stabil și colorat. De exemplu, benzilsodiul este colorat în galben.

Hidrocarburile aromatice cu nuclee condensate formează cu ușurință anioni radicali coloraţi. Naftalina acceptă un electron de la atomul de sodiu (în solvenți cu putere mare de solvatare a cationului ca tetrahidrofuranul) cu formarea anionului radical de culoare verde. Acesta nu este un produs de substituție (a hidrogenului) ci un produs de adiție

Electronul cedat de sodiu este acceptat într-un orbital de antilegătură vacant al naftalinei.

Antracenul formează cu sodiul (în tetrahidrofuran, glicoldimetileter, eter metilic etc.), un anion radical sau un dianion (pag. 430).

17.4. COMPUȘI ORGANOMETALICI AI ELEMENTELOR DIN GRUPA A DOUA

Elementele grupei a II-a a sistemului periodic, avînd subnivelele *d* complet ocupate folosesc în legăturile chimice numai orbitalii *s* și *p*. Unul din cei doi electroni ai orbitalului *s* (existenți la metalul liber) poate fi promovat într-un

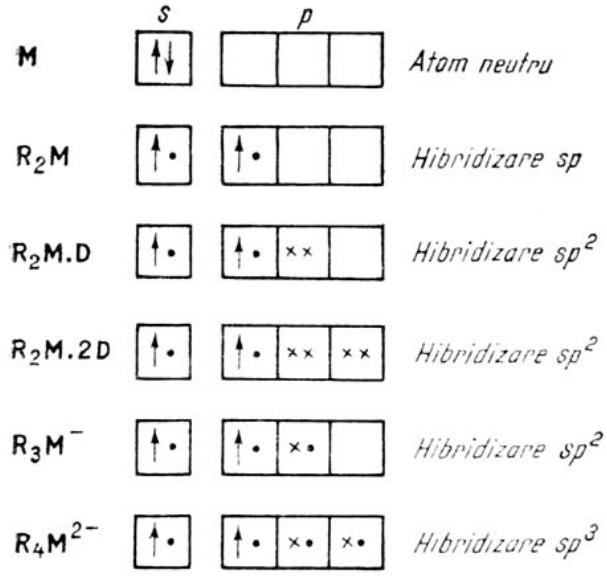


Fig. 62. Folosirea orbitalilor și electronilor *s* și *p* în legăturile chimice ale compușilor organometalici din grupa a II-a.

orbital *p* prin hibridizare *sp*. De aceea elementele grupei a II-a formează compuși de tipul R_2M. În acești compuși rămîn doi orbitali *p* vacanți, care se pot ocupa prin acceptarea unor perechi de electroni de la molecula donoare (D) cu formarea de compuși de adiție de tipul $R_2 \cdot MD$ și $R_2M \cdot 2D$ (fig. 62).

Prin folosirea orbitalilor vacanți *p* se pot forma și anioni $(R_3Me)^{\ominus}$, izoelectronici cu compușii organometalici ai elementelor din grupa a III-a.

Elementele electropozitive din subgrupa a II-a principală (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) au tendința de a forma compuși ionici, tendință ce crește cu creșterea numărului perioadei. Cele din primele perioade (Be, Mg) formează legături C—M covalente, puternic polare.

17.4.1. Compuși organomagnezieni

Dintre compușii organometalici ai elementelor din grupa a II-a, cei mai importanți, datorită folosirii lor în sinteza organică sînt *compușii organomagnezieni; halogenuri organomagneziene*, RMgX (în care X=Cl, Br sau I) numite *reactivi* Grignard și compuși dialchil sau diarilmagnezieni R_2Mg.

Halogenurile organomagneziene au fost obținute de către Grignard (pentru care a primit *premiul* Nobel în anul 1912) prin reacția compușilor halogenați cu magneziu în eter etilic anhidru.

$$Mg + RX \xrightarrow{\text{Eter}} RMgX$$

Compusul organomagnezian format se dizolvă în eter. În locul eterului etilic, pentru a ridica temperatura de reacție, se pot folosi, tetrahidrofuranul, eterul dibutilic sau amine terțiare. Pentru realizarea reacției este necesară o puritate ridicată a reactanților și atmosferă inertă.

Dacă magneziul (sub formă de șpan) este acoperit cu un strat de oxid, inițierea reacției este dificilă. Pentru inițierea reacției, magneziul se tratează cu cantități mici de iod sau de dibrometan.

Reactivii G r i g n a r d fiind sensibili la acțiunea oxigenului și a umidității se obțin în atmosferă de azot uscat și în solvenți perfect anhidrii.

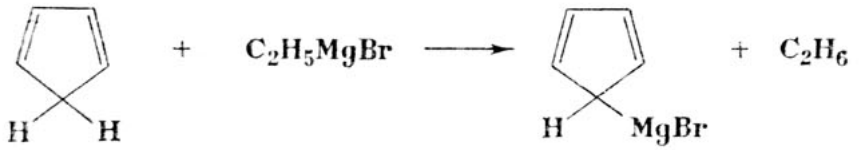
$$2\ RMgX + O_2 \longrightarrow 2\ ROMgX$$

Dacă sinteza reactivului G r i g n a r d durează puțin (în mediu de eter) se poate lucra și fără îndepărtarea aerului cu un gaz inert.

Reactivitatea compușilor halogenați, RX, cu magneziu scade în ordinea: I > Br > Cl pentru același radical.

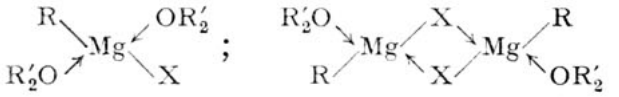
Unii reactivi G r i g n a r d se pot obține prin reacții de dublu schimb:

$$R{-}C{\equiv}CH + C_2H_5MgBr \longrightarrow R{-}C{\equiv}CMgBr + C_2H_6$$

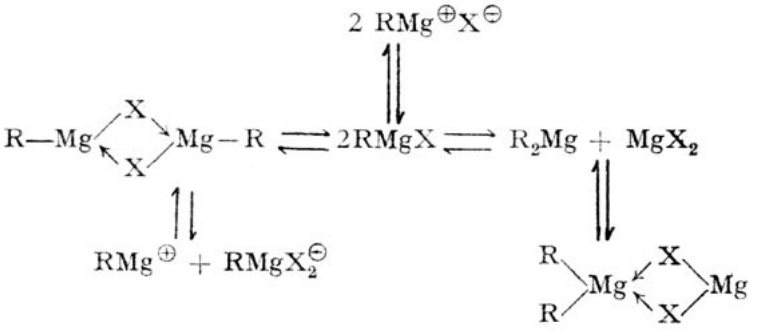


Datorită reactivității mari a reactivilor G r i g n a r d cu oxigenul și cu compușii cu oxigen, ei se folosesc în soluțiile eterice în care au fost obținuți.

În soluție eterică reactivii G r i g n a r d se găsesc fie ca eterați simpli (monomeri) fie ca dimeri cu punți de halogen ca urmare a competiției dintre capacitatea de coordinare a halogenului și a eterului de către magneziu.

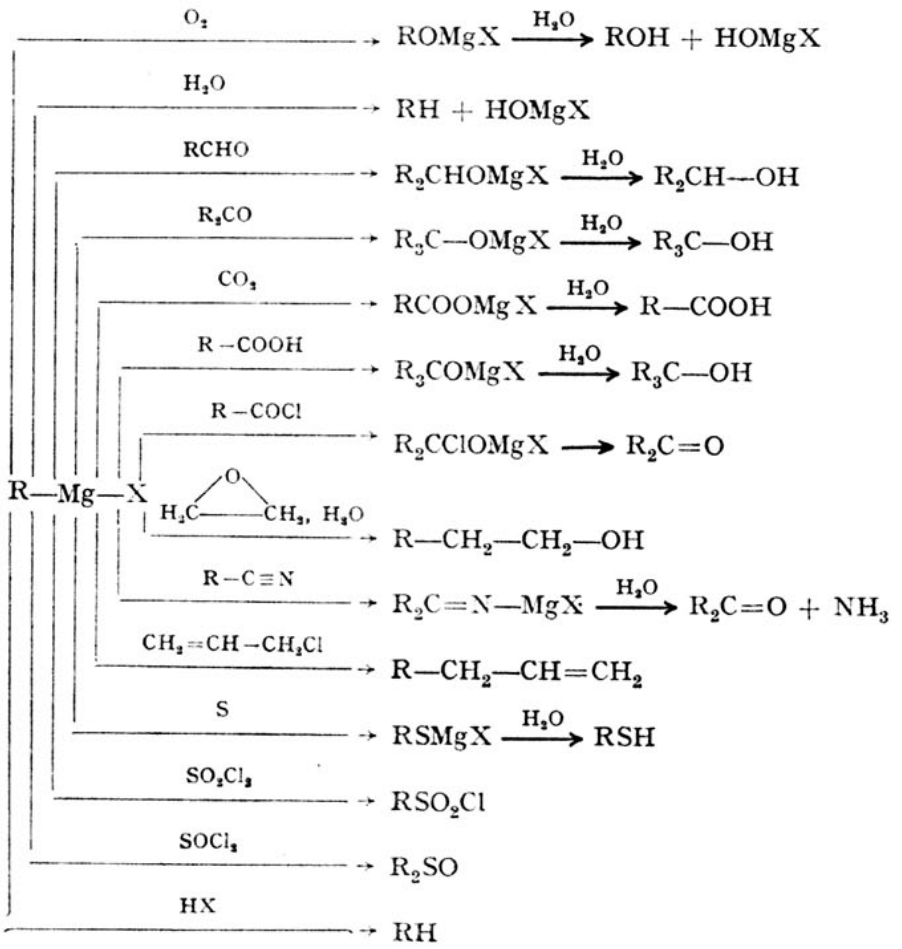


Structura reactivilor G r i g n a r d în soluție depinde de mai mulți factori ca: natura solventului, concentrație, natura grupei organice, a halogenului, temperatură etc. Studiind comportarea reactivilor G r i g n a r d în soluție s-a tras concluzia că, neținînd seama de solvatare se găsesc în echilibru următorii compuși:



Formarea de dimeri este favorizată de concentrații mari și de folosirea solvenților slab donori.

Reactivii G r i g n a r d sînt folosiți pentru obținerea unui mare număr de compuși organici, principalele grupe fiind cuprinse în schema alăturată.



17.4.2. Compuși organomercurici

Ca și magneziul, mercurul formează derivați monosubstituiți RHgX și disubstituiți R_2Hg.

Derivați monosubstituiți se pot obține prin reacția halogenurilor de alchil (ioduri mai rar bromuri) cu mercurul,

$$RI + Hg \longrightarrow RHgI$$

Metoda de obținere cea mai frecvent folosită constă în tratarea reactivilor G r i g n a r d cu clorură mercurică.

$$RMgX + HgCl_2 \longrightarrow RHgCl + MgXCl$$

Halogenuri organomercurice se pot obține și prin reacția dintre derivații disubstituiți și halogenuri mercurice.

$$HgR_2 + HgX_2 \longrightarrow 2\ RHgX$$

Derivați monosubstituiți aromatici rezultă la reducerea unor săruri de diazoniu.

$$[Ar—N\equiv N]^{\oplus}[HgCl_3]^{\ominus} + Cu \longrightarrow ArHgCl + N_2 + CuCl_2$$

Se pot obține de asemenea derivatii monosubstituiți aromatici prin mercurarea nucleelor aromatice substituite cu substituenți de ordinul I (amine, fenoli, eteri) folosind acetatul sau percloratul mercuric. Benzenul nesubstituit reacționează lent.

$$ArH + Hg(OCOCH_3)_2 \longrightarrow ArHgOCOCH_3 + CH_3COOH$$

Alchenele adiționează săruri mercurice (clorură, azotat, acetat) în prezența apei, alcoolilor (oximercurare) sau aminelor (aminomercurare).

$$H_2C{=}CH_2 + HgX_2 + ROH \longrightarrow ROCH_2CH_2HgX + HX$$

$$H_2C{=}CH_2 + HgX_2 + HNR_2 \longrightarrow R_2NCH_2CH_2HgX + HX$$

În aceste reacții are loc atacul electrofil al mercurului.

$$HgX_2 \rightleftharpoons XHg^{\oplus} + X^{\ominus}$$

$$CH_2{=}CH_2 + XHg^{\oplus} \longrightarrow \overset{\oplus}{C}H_2{-}CH_2{-}HgX$$

$$\overset{\oplus}{C}H_2{-}CH_2{-}HgX + ROH \longrightarrow ROCH_2{-}CH_2{-}HgX + H^{\oplus}$$

Derivații monosubstituiți, RHgX, sînt cristalini, unii sublimînd în vid, stabili, solubili în apă.

Derivații disubstituiți, se pot obține folosind reactivi G r i g n a r d în eter sau tetrahidrofuran.

$$HgX_2 + 2RMgX \longrightarrow HgR_2 + 2\,MgX_2$$

Se pot folosi, de asemenea, compuși organoaluminici în prezența clorurii de sodiu.

$$3\,HgCl_2 + 2\,AlR_3 + 2\,NaCl \longrightarrow 3\,HgR_2 + 2\,NaAlCl_4$$

Prin reducerea halogenurilor organomercurice cu sodiu, cupru sau hidrat de hidrazină rezultă derivații disubstituiți corespunzători.

$$2\,RHgX + 2\,Na \longrightarrow HgR_2 + Hg + 2\,NaX$$

Derivații disubstituiți, R_2Hg, sînt neionici, stabili dar toxici.

Un număr mare de compuși organomercurici au fost folosiți în chimioterapie; în prezent sînt înlocuiți de alte produse. Unii se mai folosesc ca fungicide. Datorită ușurinței transferului grupelor organice de la mercur la alte metale și semimetale sînt utilizați în sinteza organometalică.

17.5. COMPUȘI ORGANOMETALICI AI ELEMENTELOR DIN GRUPA A TREIA

În stratul de valență al elementelor grupei a III-a a sistemului periodic existînd 2 electroni *s*, și unul *p*, se poate realiza o hibridizare sp^2 și formarea de compuși de tipul R_3M, cu cele trei legături C—M. coplanare. Prin acceptarea de electroni de la un donor (D) se produce o hibridizare sp^3 cu formarea

de compuși cu structură tetraedrică. Pentru a folosi toate cele 4 orbitale hibride sp^3, elementele din grupa a III-a împrumută un electron, transformîndu-se în ioni, $M^{\ominus}$, izoelectronici cu elementele din grupa a IV-a. Prin pierderea unui electron se formează cationi organometalici, $R_2M^{\oplus}$ în care cationul este izoelectronic cu elementele grupei a II-a.

17.5.1. Compuși organoborici

Trialchil și triarilboranii, R_3B, sînt considerați ca derivînd de la boran BH_3.

Mulți compuși organoborici oxigenați se consideră că derivă de la oxiacizii borului, acidul boric $B(OH)_3$, acidul boranic $HB(OH)_2$ ipotetic și acidul borinic $H_2B(OH)$ ipotetic.

Triaril și trialchilboranii se obțin din halogenuri de bor sau esteri ortoborici și reactivi G r i g n a r d, compuși organolitici sau trialchilaluminici:

$$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2 + 3\,RMgX \longrightarrow BR_3 + 3\,MgFX + (C_2H_5)_2O$$

$$B(OCH_3)_3 + 3\,RMgX \longrightarrow BR_3 + 3\,Mg(OCH_3)X$$

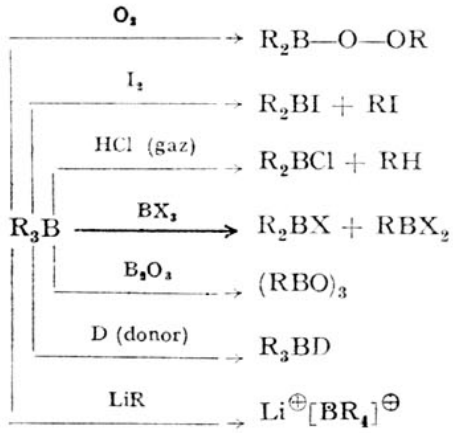
$$B(OR)_3 + AlR_3 \xrightarrow{100^{\circ}C} BR_3 + Al(OR)_3$$

În exces de compus organomagnezian sau organolitic, triarilboranii se transformă în anioni, cu borul tetracoordinat $(BAr_4)^{\ominus}$.

Prin adiția boranului la olefine, reacție numită hidroborarea olefinelor rezultă trialchilborani.

$$3\,R{-}CH{=}CH_2 + R_3N \cdot BH_3 \longrightarrow B(CH_2CH_2R)_3 + NR_3$$

Trialchilboranii sînt lichide cu excepția trimetilboranului (*T.t.* — 22°C) iar triarilboranii solide. Ei se descompun ușor de către oxigen, clor și brom. Principalele lor transformări chimice se pot prezenta schematic astfel:



Se cunosc si halogenoderivați boranici, care rezultă din reacția halogenurilor de bor cu compuși organometalici mai puțin reactivi (R_2Hg, R_3Al, R_4Sn).

$$2\,BCl_3 + R_2Hg \xrightarrow{180^{\circ}C} 2\,R{-}BCl_2 + HgCl_2$$

Halogenoderivați boranici aromatici se pot obține și printr-o reacție Friedel-Crafts.

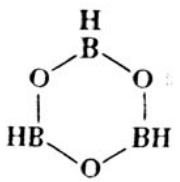
$$C_6H_6 + BCl_3 \xrightarrow[120°C]{AlCl_3} C_6H_5BCl_2 + HCl$$

Ca și în cazul altor halogenuri organometalice, halogenurile organoborice se obțin printr-o reacție de redistribuire între organoboranii și halogenuri de bor.

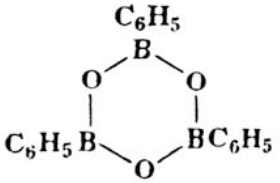
$$BR_3 + BX_3 \longrightarrow R_2BX + RBX_2$$

Halogenurile organoborice sînt folosite ca intermediari pentru obținerea altor compuși organoborici.

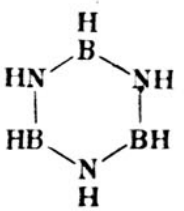
Borul se poate găsi și în molecula unor compuși heterociclici (hexaatomici) ca boroxinele și borazinele în care este legat de oxigen și respectiv de azot.



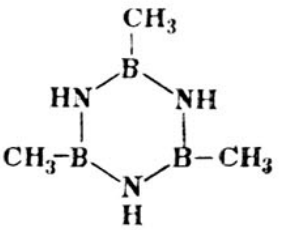
Boroxină



Trifenilboroxină

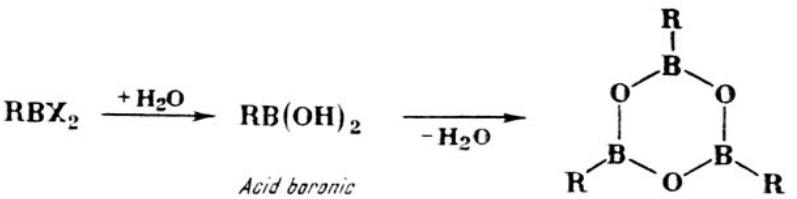


Borazină



B,B,B-Trimetilborazină

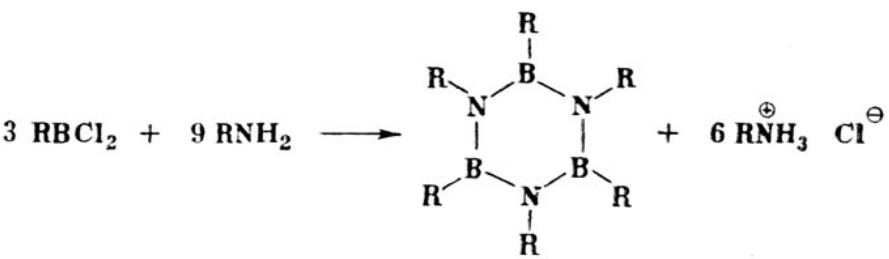
Boroxinele se pot obține prin hidroliza halogenorganoboranilor la acizi boronici și deshidratarea acestora.



Acid boronic

Se cunosc și compușii corespunzători cu sulf, care se obțin folosind în loc de apă hidrogen sulfurat.

Prin reacția monoorganodihalogenoboranilor cu amoniacul sau aminele primare rezultă borazine ciclice.



Numărul mare de compuși organici ai borului descoperiți în ultima vreme este datorit căutării de combustibili pentru rachete și avioane cu reacție.

Datorită proprietății compușilor organoborici de a se acumula preferențial în tumorile maligne, pe de o parte și eficacității mari a izotopului

^{10}B în captura neutronilor, pe de altă parte, compușii organoborici se folosesc în terapia cancerului prin iradiere cu neutroni.

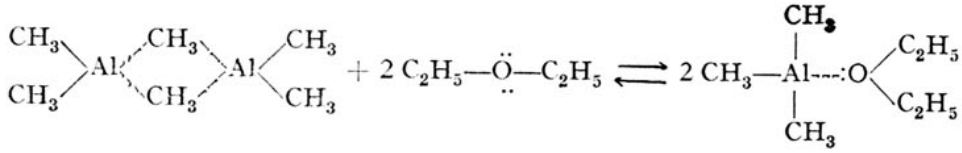
Tetrafenilboratul de sodiu $Na[B(C_6H_5)_4]$ este folosit ca reactiv analitic pentru metalele alcaline grele.

17.5.2. Compuși organoaluminici

Aluminiul formează aceleași tipuri de compuși organometalici cu borul:
— *triorganoderivați*, AlR_3;
— *compuși cu aluminiu tetracoordinat*;
— *compuși heterociclici avînd ca heteroatom aluminiul.*

Aluminiul are tendința mai pronunțată decît borul de a folosi complet orbitalii de valență disponibili și de aceea compușii de tipul AlR_3 sau R_2AlX sînt dimerizați prin punți tricentrice deficitare de electroni (pag. 431).

Tendința de a forma legături donor-acceptor este mai puțin pronunțată la compușii organici ai aluminiului decît la cei ai borului:



Trialchilii de aluminiu se pot obține direct din aluminiu olefine și hidrogen sub presiune (*metoda* Ziegler).

$$Al + 3/2\ H_2 + 3\ RCH{=}CH_2 \longrightarrow (RCH_2{-}CH_2)_3Al$$

Aceiași trialchili de aluminiu rezultă și prin adiția hidrurii de aluminiu, AlH_3 sau a tetrahidroaluminatului de litiu, $LiAlH_4$ la olefine urmată de reacția cu clorură de aluminiu:

$$4\ CH_2{=}CH_2 + LiAlH_4 \longrightarrow Al(CH_2{-}CH_3)_4Li$$
$$Al(CH_2{-}CH_3)_4Li + AlCl_3 \longrightarrow 3\ LiCl + 4\ (C_2H_5)_3Al$$

Prin adiția trialchililor de aluminiu la olefine se poate realiza polimerizarea olefinelor (pag. 105).

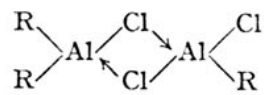
Trialchilii de aluminiu inferiori (trimetil și trietilaluminiul) se autoaprind în contact cu aerul. Oxidarea trialchililor de aluminiu superiori poate fi folosită la obținerea de alcooli grași.

$$R_3Al \xrightarrow{3/2\ O_2} (RO)_3Al \xrightarrow{3H_2O} 3\ ROH + Al(OH)_3$$

Prin reacția compușilor halogenați (suficient de reactivi) cu aluminiul rezultă un amestec de monoalchil și dialchilhalogenuri de aluminiu numite sesquihalogenuri.

$$3\ RX + 2\ Al \longrightarrow R_2AlX + RAlX_2$$

Sesquihalogenurile ca și monoalchil și dialchilhalogenurile sînt dimerizate, avînd aluminiul tetracoordinat, de exemplu:



Halogenurile alchilaluminice pot cataliza reacțiile de polimerizare a olefinelor și de alchilare a hidrocarburilor aromatice de tip Friedel-Crafts.

18

HIDRAȚI DE CARBON (GLUCIDE)

18.1. NOMENCLATURĂ

Hidrații de carbon sînt compuși naturali sintetizați de către plantele verzi, care conținînd clorofilă absorb energie în domeniul vizibil.

$$n\mathrm{CO_2} + n\mathrm{H_2O} \xrightarrow[\text{Clorofilă}]{\text{Lumină}} (\mathrm{CH_2O})_n + n\mathrm{O_2}$$

Numele lor provine de la raportul dintre hidrogen și oxigen, egal cu cel din apă, găsit în primii compuși izolați puri. Datorită descoperirii unor compuși cu proprietăți foarte apropiate de ale hidraților de carbon, care au fost incluși în aceeași clasă, dar în care raportul dintre hidrogen și oxigen nu mai era cel din apă, ca de exemplu $C_6H_{12}O_5$, Comisia internațională pentru reforma nomenclaturii chimice a propus în 1927 folosirea denumirii de *glucide* în locul celei de hidrați de carbon, avînd în vedere și faptul că glucoza este unul din reprezentanții cei mai importanți ai acestor compuși. În chimia organică s-a încetățenit însă denumirea de hidrați de carbon și numai în biochimie, datorită rolului important pe care-l joacă glucoza în procesele biochimice se folosește obișnuit denumirea de glucide. Este folosită, de asemenea, și denumirea de *zaharuri* provenind de la zaharoză unul din reprezentanții importanți ai acestei clase de compuși.

18.2. CLASIFICARE

Zaharurile se clasifică, în funcție de comportarea lor la hidroliză, în *monozaharide* (oze) și *polizaharide* (ozide).

Monozaharidele nu hidrolizează. După numărul de atomi de carbon din molecula lor se numesc: *trioze, tetroze, pentoze, hexoze* etc.

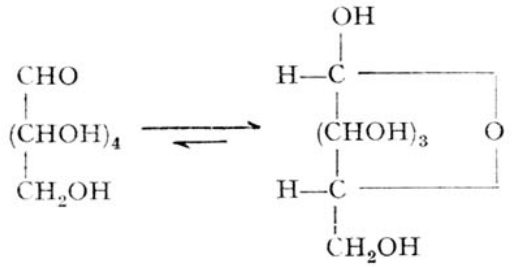
Polizaharidele, sub influența acizilor minerali sau sub acțiunea unor enzime, hidrolizează trecînd în monozaharide. După numărul de monozaharide din molecula lor, se deosebesc, *oligozaharide* (oligos=puțin) care conțin două pînă la șase resturi de monozaharide și *polizaharide* cu mase moleculare foarte mari alcătuite dintr-un număr mare de resturi de monozaharide.

18.3. MONOZAHARIDE

18.3.1. Structura monozaharidelor

Monozaharidele sau monozele sînt alcooli polihidroxilici, frecvent cu cinci pînă la opt atomi de carbon, care conțin și o grupă carbonil. Sînt *polihidroxialdehide* sau *polihidroxicetone.*

Monozaharidele hidroxialdehide se numesc *aldoze* iar monozaharidele hidroxicetone se numesc *cetoze*. Dar grupa carbonil nu este prezentă obișnuit datorită combinării sale cu o grupă hidroxil din aceeași moleculă cu formarea unui semiacetal.



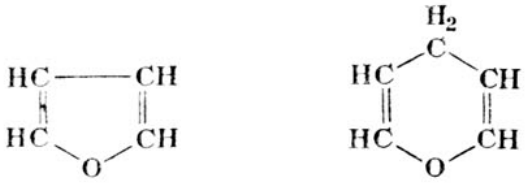
Aldohexoză (formă aciclică) — 1,5-Semiacetalul unei aldohexoze (forma ciclică)

Într-adevăr, aldohexozele, ca glucoza, nu dau reacția S c h i f f și nu formează cu bisulfitul de sodiu complexul bisulfitic, reacții specifice aldehidelor.

Grupa hidroxil care se formează la atomul de carbon al grupei carbonil este numită *semiacetalică* sau *glicozidică* și are proprietăți diferite de ale celorlalte grupe hidroxil.

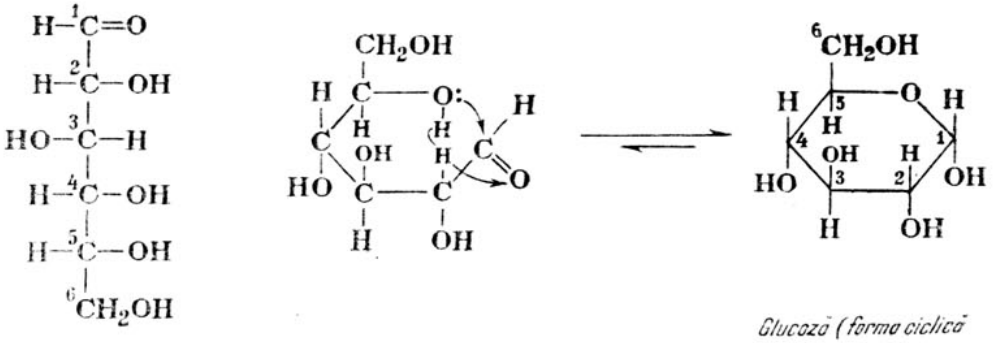
Formarea ciclurilor cu cinci și mai ales cu șase atomi este energetic favorizată datorită tensiunilor de ciclu minime.

După numele heterociclurilor cu oxigen, cu 5 și respectiv 6 atomi de carbon, furanul și piranul, forma ciclică a monozaharidelor este denumită *furanozică* și respectiv *piranozică*.



Furan — *γ-Piran*

Datorită unghiului de 109°28′ format de valențele atomului de carbon hibridizat sp^3, catenele atomilor de carbon nu formează linii drepte ci linii frînte, ce pot avea diferite forme, din cauza rotației libere în jurul legăturilor σ. Acestea fac ca la o moleculă, de exemplu de glucoză, să se apropie două grupe care au afinitate chimică, cum este grupa carbonil și o grupă hidroxil.



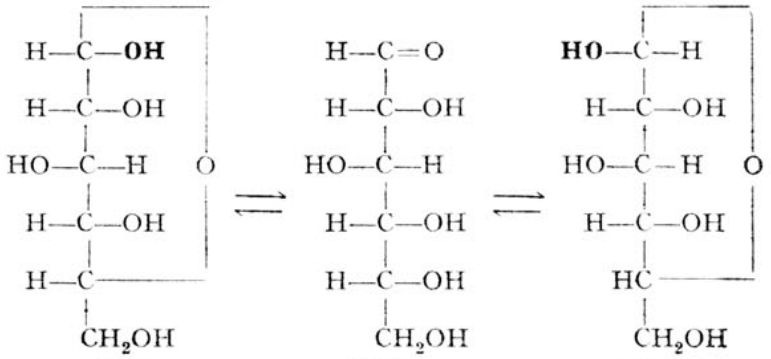
Glucoză (forma aciclică) — *Glucoză (forma ciclică glucopiranozică)*

În poziția sterică favorabilă, perechea de electroni neparticipanți de la atomul de oxigen al grupei hidroxil din poziția 5 (sau 4)*, atacă atomul de carbon cu densitate mică de electroni al grupei carbonil cu producerea unei legături noi C—O, iar atomul de hidrogen al aceleiași grupe hidroxil migrează la atomul de oxigen al grupei carbonil.

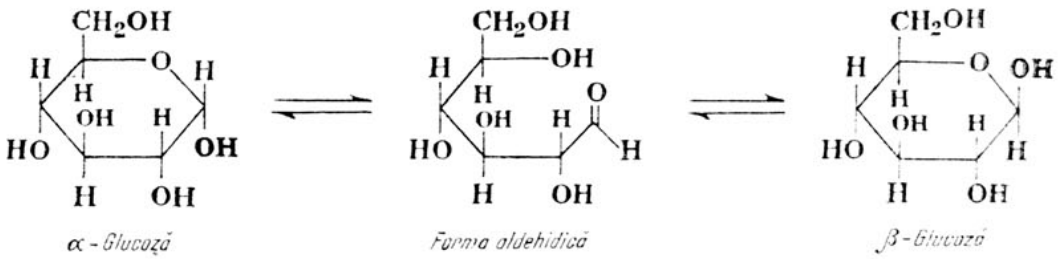
În soluție se stabilește un echilibru, la care concentrația formei ciclice, favorabilă energetic este mult mai mare decît a formei aciclice. În stare solidă echilibrul este total deplasat în favoarea formei ciclice.

Prin transformarea grupei carbonil s-a creat un nou centru de asimetrie care duce la formarea a doi stereoizomeri, ce se găsesc în soluție în echilibru dinamic. Apariția celor doi stereoizomeri numiți *anomeri* și notați cu α și β se datorește faptului că grupa hidroxil glicozidică poate avea orientări diferite față de planul ciclului.

Trecerea din forma α în forma β și invers se face, probabil, prin intermediul formei carbonilice.



Sau folosind mai bine formulele de perspectivă:



Procesul numit *mutarotație* se poate observa ca o descreștere a rotației optice a α-anomerului (+112°C) sau ca o creștere a rotației optice a β-anomerului (+18,7°C) la valoarea de echilibru. Acizii și bazele în soluție catalizează mutarotația. La echilibru α-glucoza se găsește în proporție de 30% iar β-glucoza în proporție de 64%. Forma aldehidică se găsește în cantități foarte mici; în mediu neutru, de numai 0,024%.

Prin formulele de perspectivă (introduse de H a w o r t h — 1927) se redă mai intuitiv structura ciclică a monozaharidelor, dar se prezintă toți atomii ciclului în același plan. Cum s-a arătat însă, încă din anul 1950 (R e e v e s), inelul piranozic poate exista ca și ciclohexanul în conformații fără tensiune, scaun sau baie.

---

* Numerotarea atomilor de carbon se face pornind de la atomul de carbon al grupei carbonil (la aldoze) sau cel mai apropiat de grupa carbonil (în cazul cetozelor).

Conformerii hidraților de carbon se aseamănă cu cei ai ciclohexanului polisubstituit (ca inozitolii) cu deosebirea că la hidrații de carbon unul din substituenți are un volum foarte mic (perechea de electroni de la oxigen) iar altul un volum foarte mare, grupa $—CH_2OH$. De aceea echilibrul între cele două conformații scaun este, de exemplu pentru α-D-glucoză, mult deplasat spre stînga

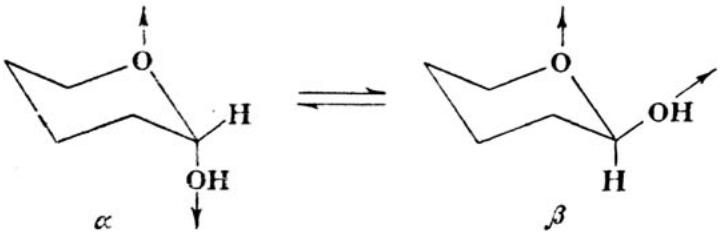
(Conformație stabilă) *(Conformație instabilă)*

În prima formă patru substituenți se află în poziție ecuatorială iar în a doua formă patru substituenți se află în poziție axială.

Unor monozaharide li se atribuie și conformații twistate. Studiile cu raze *X* au arătat că la α-D-glucoză, cristalină, patru substituenți ocupă poziții ecuatoriale iar unul o poziție axială în timp ce la anomerul β toți cinci substituenții sînt în poziție ecuatorială. De aceea anomerul β este mai stabil deacît anomerul α.

α-D-(+) Glucoză *β-D-(+) Glucoză*

La unii derivați ai D-glucopiranozei, anomerul α, este mai stabil, fapt explicat prin interacțiunile de dipol dintre atomul de oxigen din ciclu și cel legat de atomul de carbon C_1, care sînt mai mari la anomerul β decît la anomerul α.



La monozaharide ca și la glicoli se pot forma legături de hidrogen intramoleculare. Tăria lor este maximă cînd distanța O ... O este apropiată de 2,5 Å; folosindu-se modele mecanice s-a arătat că această distanță apare cînd cele două grupe sînt eclipsate și este mai lungă cu 0,3—0,4 Å cînd grupele sînt intercalate, *sin*.

Poziția axială sau ecuatorială a atomului de hidrogen legat de atomul de carbon nr. *1*, se poate stabili cu ajutorul spectroscopiei *IR*; cînd legătura C_1—H este ecuatorială banda de absorbție apare la 844 cm^{-1}, iar cînd este axială la 891 cm^{-1}.

În cazul inelelor piranozice ar putea exista mici deviații de la structura regulată a ciclohexanului datorită faptului că legătura C—O este mai scurtă decît legătura C—C iar unghiul dintre valențele atomului de oxigen este mai mic decît cel dintre valențele atomului de carbon.

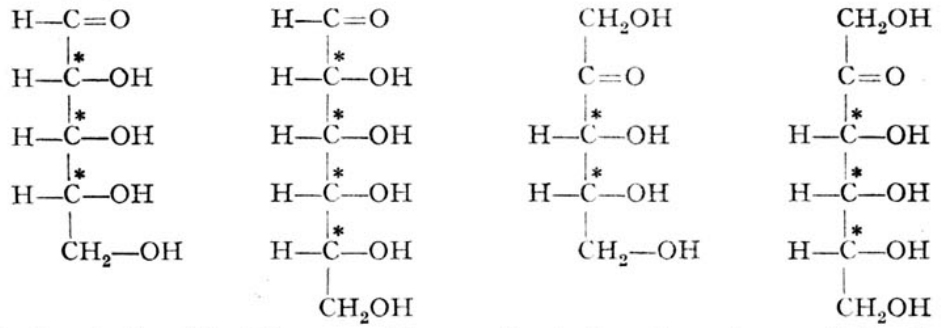
Studiul cu raze X al fructofuranozei sau ribofuranozei a arătat că patru din cei cinci atomi ai ciclului sînt coplanari, iar al cincilea iese din planul celorlalți cu 0,5 Å.

18.3.2. Proprietăți fizice

Monozaharidele sînt compuși neutri, cristalini, incolori, solubili în apă, puțin solubili în alcool și insolubili în eter, cloroform și hidrocarburi. Au gust dulce.

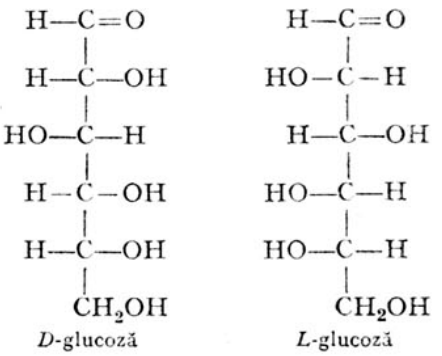
Activitatea optică. Monozaharidele naturale în soluție au activitate optică; aceasta permite caracterizarea lor prin rotația specifică.

Aldopentozele și aldohexozele au trei și respectiv patru atomi de carbon asimetric, iar cetopentozele și cetohexozele au cîte un atom de carbon asimetric mai puțin decît aldozele izomere.



Folosind relația $N=2^n$ care dă numărul de stereoizomeri în funcție de numărul de atomi de carbon asimetrici, rezultă că aldopentozele și cetohexozele pot exista sub forma a 8 stereoizomeri (4 perechi de antipozi optici), aldohexozele sub forma a 16 stereoizomeri (8 perechi de antipozi), iar cetopentozele sub forma a 4 steroizomeri (două perechi de antipozi optici). Fiecare stereoizomer poate exista în două forme (ciclice) α și β.

Monozaharidele cu configurația atomului de carbon asimetric cel mai îndepărtat de grupa carbonil identică cu al *D*-aldehidei glicerice (pag. 326) fac parte din seria *D* iar cele cu configurația corespunzătoare identică cu a atomului de carbon asimetric al *L*-aldehidei glicerice fac parte din seria *L*. De exemplu:



D-glucoză *L*-glucoză

* Atomii marcați cu un asterisc sînt asimetrici.

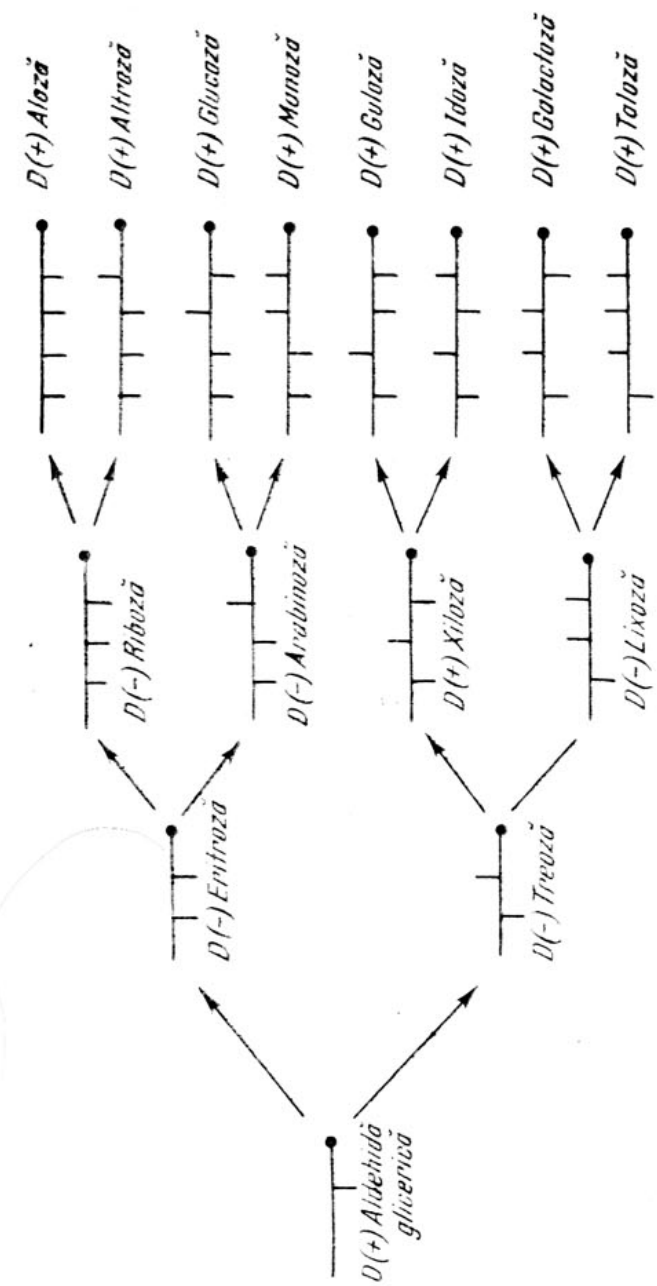


Fig. 63. Formulele aldozelor din seria *D*.

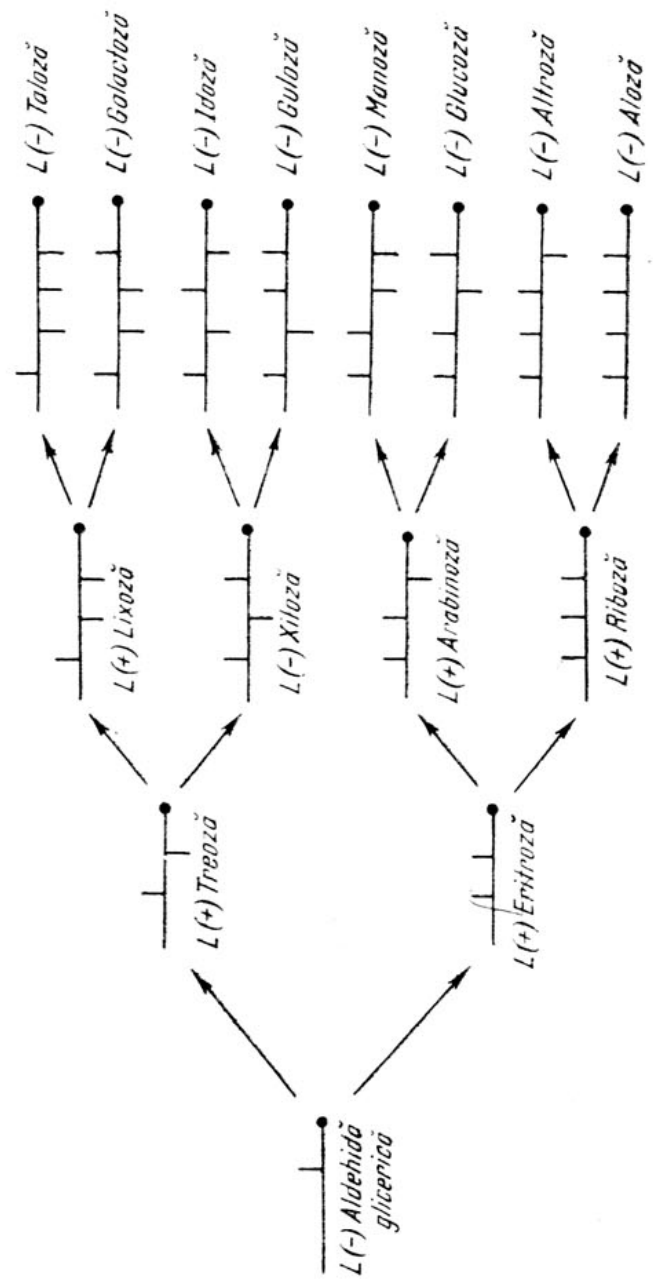


Fig. 64. Formulele aldozelor din seria *L*.

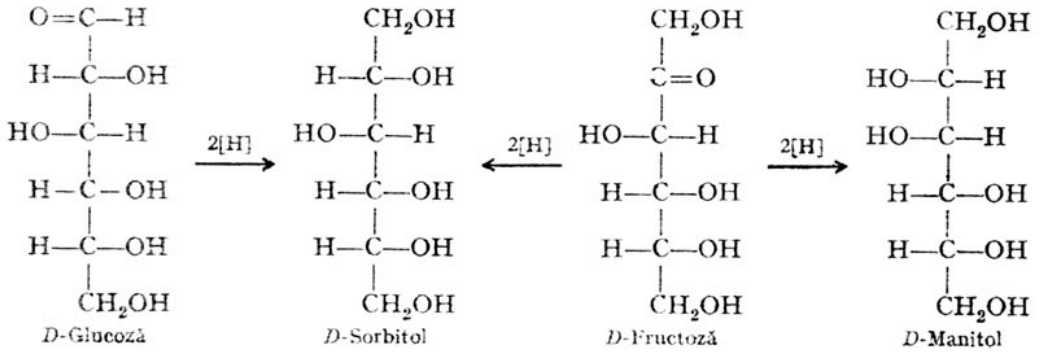
Rotirea planului luminii polarizate de către pentoze și hexoze, nu este legată de apartenența la seria *D* sau *L*, unele monozaharide ca fructoza rotesc planul luminii polarizate spre stînga, (sînt levogire) deși fac parte din seria *D*. De aceea pe lîngă notarea seriei optice folosind convenția de simbolizare *D-L* (pag. 326) se notează sensul rotației optice cu semnele plus sau minus între paranteze. Astfel glucoza este notată *D* (+) glucoză iar fructoza: *D*(—) fructoză.

În figurile (63 și 64) sînt trecuți izomerii din cele două serii *D* și *L* plecînd de la *D*(+) aldehida glicerică și *L*(—) aldehida glicerică (marcînd numai pozițiile grupelor hidroxil, cele ale atomilor de hidrogen fiind de la sine înțelese).

18.3.3. Proprietăți chimice

Monozaharidele prezintă proprietăți specifice compușilor carbonilici și ale alcoolilor.

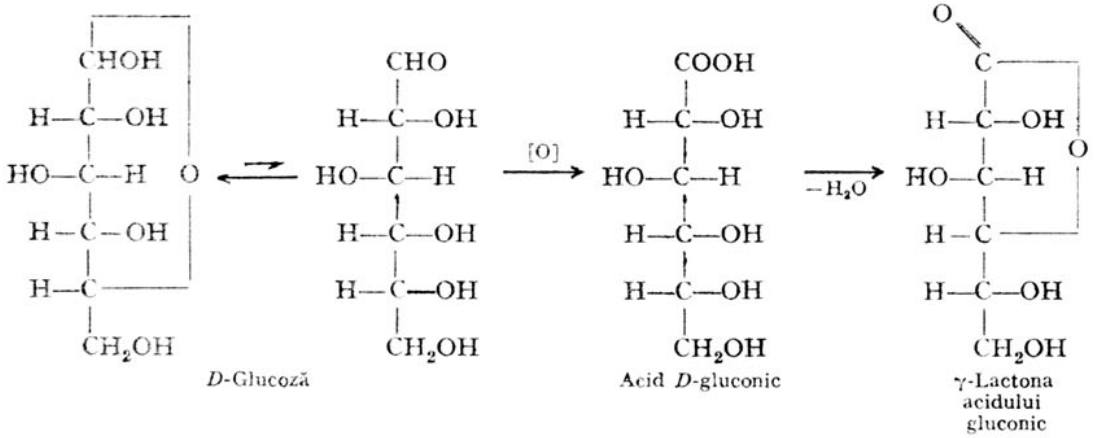
1) Reducerea monozaharidelor cu amalgam de sodiu în mediu acid sau cu hidrogen molecular în prezența catalizatorilor duce la formarea de *alcooli polihidroxilici*. Pentozele trec în pentitoli, hexozele în hexitoli etc.



Prin reducere, *D*-fructoza poate da același hexitol (*D*-sorbitolul) ca și *D*-glucoza, deoarece diferă între ele numai prin substituenții de la atomul de carbon 1 și 2. La reducerea însă a cetozelor ia naștere un atom de carbon asimetric care duce la formarea a doi diastereoizomeri. Astfel din fructoză rezultă și *D*-manitol.

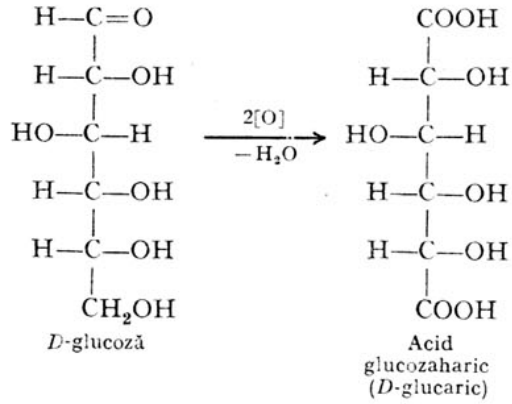
Alcoolii polihidroxilici, răspîndiți în lumea vegetală, sînt cristalini solubili în apă, insolubili în eter. Sînt substanțe nutritive cu gust dulce.

2) Oxidarea în condiții blînde, cu apă de clor, apă de brom, sau acid azotic diluat duce la formarea *acizilor aldonici,* fără degradarea moleculei.



Acizii aldonici, fiind hidroxiacizi, la încălzire, pot trece, în urma eliminării unei molecule de apă în γ- sau δ-lactone.

Oxidarea energică cu acid azotic concentrat transformă aldozele în acizi dicarboxilici numiți *acizi zaharici*. Oxidarea se face atît la grupa carbonil cît și la grupa hidroxil de alcool primar.

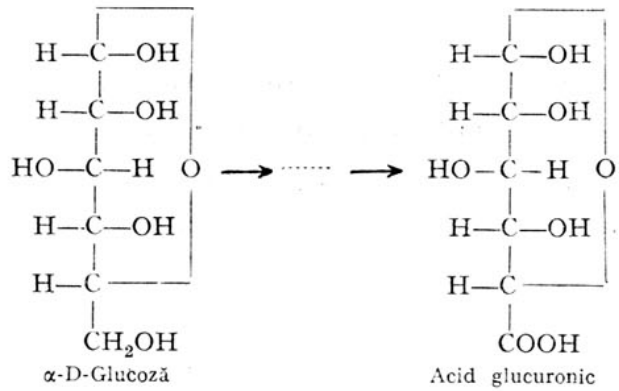


D-glucoză — Acid glucozaharic (*D*-glucaric)

Acizii zaharici pot forma mono- și dilactone.

La oxidarea energică cetozele pot forma mai mulți acizi în urma ruperii de legături C—C.

Prin oxidarea aldozelor, în urma protejării grupei carbonil și a grupelor de alcool secundar (prin esterificare) se transformă numai grupa —CH_2OH liberă în grupa —COOH. După punerea în libertate a grupelor protejate rezultă *acizi uronici*.

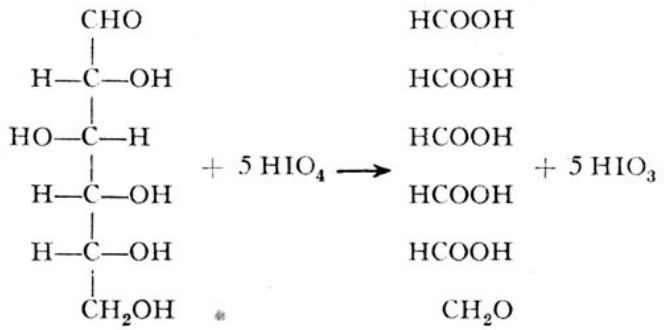


α-D-Glucoză — Acid glucuronic

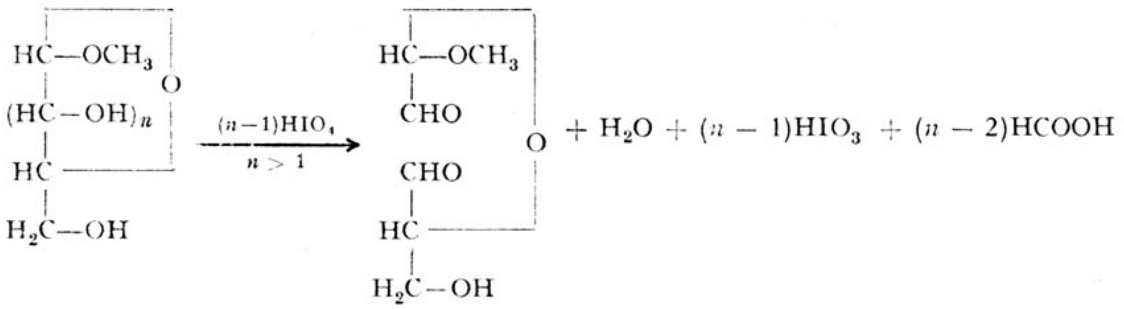
Oxidîndu-se ușor, monozaharidele sînt reducătoare. Ele reduc oxidul de argint în soluție amoniacală la argint metalic (putînd forma oglinda de argint—*reacția* T o l l e n s), și reduc sulfatul de cupru la oxid cupros în soluție F e h l i n g.

Oxidarea monozaharidelor cu acid periodic, (HIO_4), (după L. M a l a p r a d e, 1928) permite determinarea naturii piranozice sau furanozice a ciclului monozaharidelor. Acidul periodic are proprietatea de a oxida α-glicolii. Dacă în moleculă se găsesc mai multe grupe C—OH vecine are loc ruperea legăturilor dintre aceste grupe. Carbinolii primari (—CH_2OH) trec în paraformaldehidă, iar carbinolii secundari (—CHOH) trec în aldehide sau acid formic,

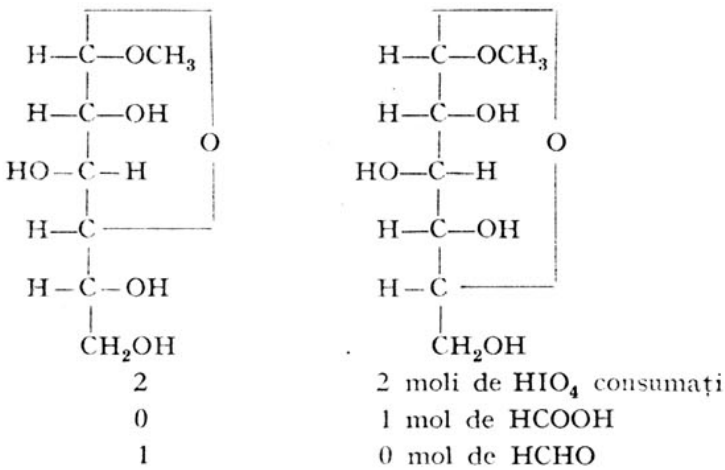
dacă sînt învecinați cu alte două grupe carbinol. De exemplu, glucoza se oxidează astfel:



Cantitatea de acid periodic consumată în reacție se determină prin formarea precipitatului alb, $AgIO_3$, la adăugarea de $AgNO_3$. De asemenea, acidul formic și formaldehida pot fi exact dozate. Aplicată glicozidelor (pag. 455) reacția decurge în felul următor:

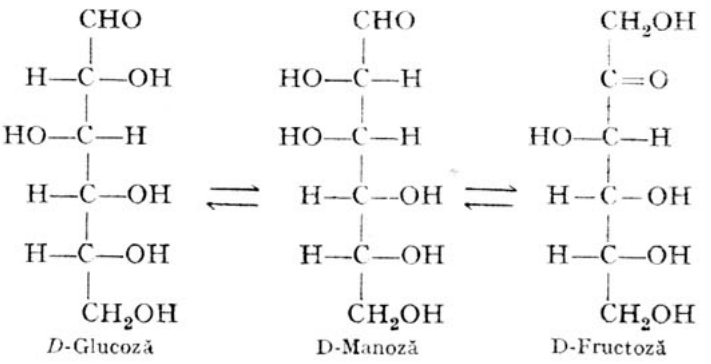


Considerînd că pot exista numai cicluri furanozice și piranozice (cu tensiune de ciclu minimă) se pot imagina pentru metilglucozide următoarele structuri și produse de reacție:



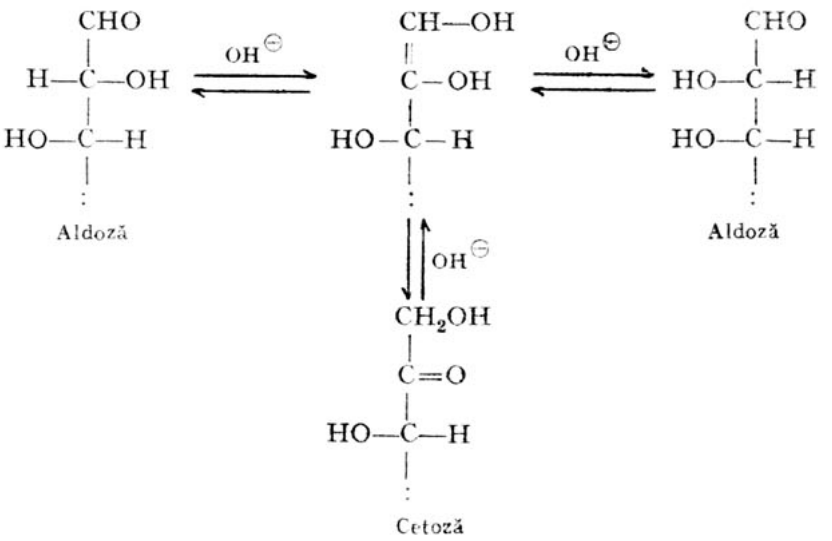
Pentru oxidarea metilglicozidului consumîndu-se două molecule de acid periodic și nerezultînd din reacție aldehidă formică, se trage concluzia că el are o structură piranozică.

3) Prin acțiunea hidroxizilor alcalini diluați sau a unor baze organice slabe, ca piridina, la cald, *se produce o inversare* a configurației atomului de carbon C_2 (de exemplu glucoză-manoză-fructoză) de la C_1 la C_2 și invers, numită *α-inversiune.* Astfel, *D*-glucoza trece într-un amestec care la echilibru conține 66,5% *D*-glucoză, 2,5% *D*-manoză și 31% *D*-fructoză.



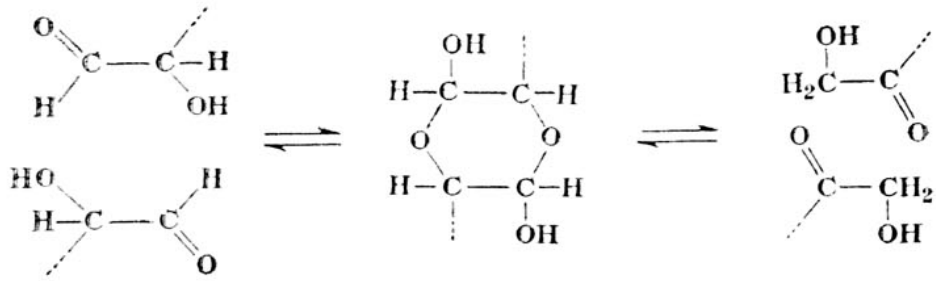
Monozaharidele cum sînt *D*-glucoza și *D*-manoza, care diferă între ele numai prin configurația atomilor de carbon C_2 se numesc *epimeri.*

Se admite că α-inversiunea (pusă în evidență de L o b r y de B r u i n și v a n E c k e n s t e i n) are loc după următorul mecanism: sub acțiunea bazelor aldoza se enolizează, iar la refacerea grupei carbonil pot lua naștere două aldoze. Pe de altă parte poate avea loc migrarea atomului de hidrogen de la grupa —OH legată de atomul de carbon din poziția 2, la atomul de carbon din poziția 1, rezultînd o cetoză.



Trecerea prin forma enolică a fost verificată folosind apa grea în mediul de reacție. Dacă se lucrează la temperatură ridicată și în prezența alcaliilor suficient de concentrate, se constată prezența deuteriului în molecula de fructoză. La temperaturi joase și în prezența bazelor foarte diluate transpoziția are loc fără adiția deuteriului. Aceasta arată că α-inversiunea poate avea loc și după alt mecanism. Se presupune, de exemplu, că două molecule

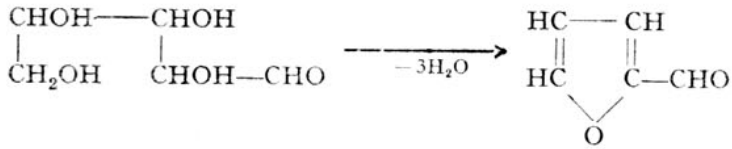
de glucoză formează un dimer, derivat al dioxanului, care prin scindarea ulterioară trece în fructoză.



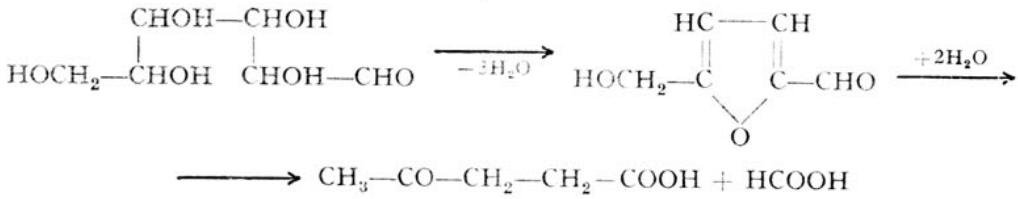
Aldoză *Cetoză*

Sub acțiunea hidroxizilor alcalini concentrați, la încălzire, monozaharidele se transformă în rășini.

4) Prin acțiunea acizilor concentrați, la încălzire pentozele și hexozele se deshidratează. Pentozele trec în furfurol.



Hexozele trec într-un hidroximetilfurfurol, care în mediu acid se descompune cu formare de acid formic și acid levulic.



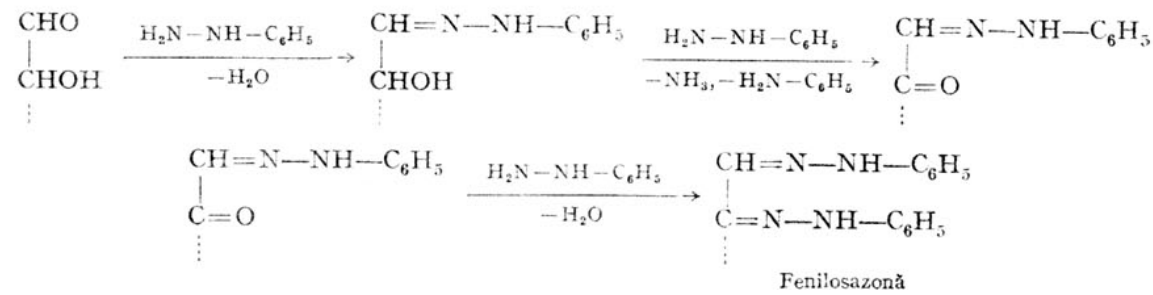
Aceste reacții permit identificarea pentozelor și hexozelor.

5) Monozaharidele dau reacții de condensare, specifice compușilor carbonilici, cu fenilhidrazina, hidroxilamina și acidul cianhidric.

Cu fenilhidrazina, monozaharidele formează *fenilhidrazone* sau *osazone* în funcție de condițiile în care se desfășoară reacția.

La rece, în soluție alcoolică, se formează fenilhidrazone, compuși incolori, solubili în apă, din care prin tratare cu acizi minerali se obține din nou monozaharida.

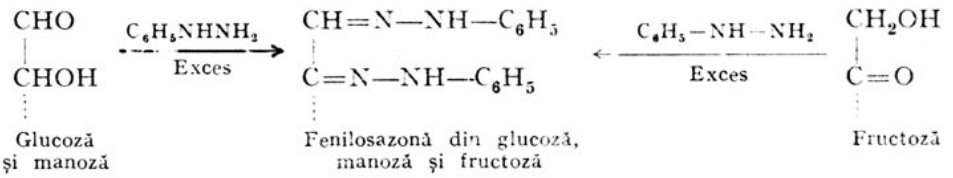
Prin încălzirea fenilhidrazonelor în mediu slab acid, cu un exces de fenilhidrazină, are loc dehidrogenarea grupei hidroxil de la atomul de carbon vecin celui la care a existat grupa carbonil cu formarea unei noi grupe carbonil, care condensează cu încă o moleculă de fenilhidrazină formînd osazonă.



Fenilosazonă

Hidrogenul pus în libertate reacționează cu o parte din fenilhidrazină cu formarea de amoniac și anilină.

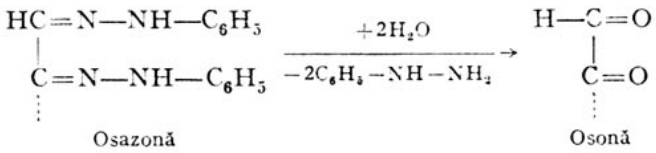
De asemenea aldozele și cetozele cu același număr de atomi de carbon și aceeași configurație dau aceeași osazonă, fapt ce a servit la caracterizarea și identificarea zaharurilor



Aldohexozele epimere formează aceeași osazonă. Osazonele sînt compuși cristalini, de culoare galbenă, greu solubili în apă, care se descompun la încălzire.

Metilfenilhidrazina, $H_2N—N(CH_3)C_6H_5$, formează cu cetozele osazone de culoare galbenă, iar cu aldozele numai hidrazone, incolore. Prin aceste reacții se pot deosebi aldozele de cetoze.

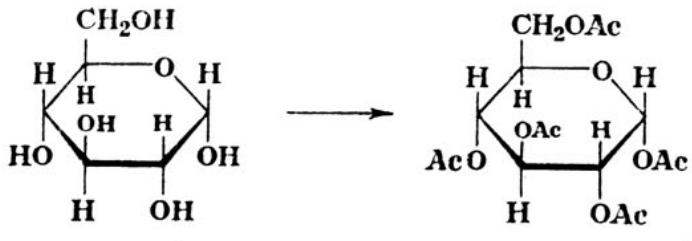
La tratare cu acizi minerali, osazonele hidrolizează cu refacerea fenilhidrazinei și a grupelor carbonil, rezultînd compuși cu două grupe carbonil vecine numiți *osone*.



Osonele se pot obține și prin oxidarea hidraților de carbon sau a alcoolilor polihidroxilici cu apă oxigenată în prezență de săruri de cupru sau de fier.

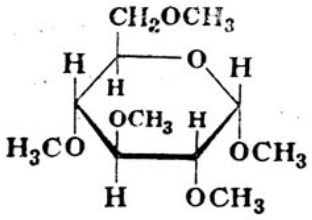
Cu hidroxilamina monozaharidele formează oxime iar cu acidul cianhidric, cianhidrine.

6) Grupele hidroxil ale monozaharidelor se pot esterifica prin tratarea acestora cu anhidridă acetică. Astfel, de la *D*-glucoză dacă se lucrează în prezență de clorură de zinc (la 0°C) se obține izomerul α, iar în prezență de acetat de sodiu izomerul β.



α-D-Glucoză — *α-Acetil, tetraacetilglucoză (pentaacetilglucoză)*

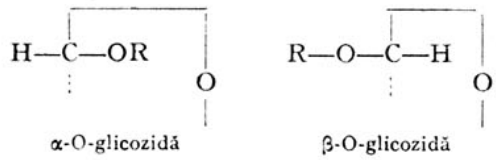
7) *Eterificarea grupelor hidroxil* depinde de condițiile de lucru. De exemplu, prin tratarea *D*-glucozei cu metanol în prezență de acid clorhidric se eterifică grupa hidroxil semiacetalică obținîndu-se monoeterul metilic. Monoeterii aldozelor și cetozelor sînt numiți *glicozide*. Glicozidele glucozei sînt numite glucozide, ale fructozei, fructozide etc. Pentru glicozide se folosește și denumirea de *heterozide*.



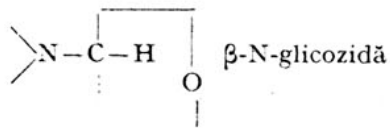
Prin tratarea metilglucozidei cu agenți de metilare mai energici ca ICH_3 în prezență de Ag_2O sau $(CH_3)_2SO_4$ în mediu alcalin, se eterifică toate grupele hidroxil, rezultînd pentametil-*D*-glucoză.

Glicozidele au proprietăți asemănătoare acetalilor. Astfel, ele hidrolizează în prezență de acizi minerali (față de eteri care sînt rezistenți la hidroliză), nu dau reacțiile aldehidelor (de exemplu cu fenilhidrazina) și nu prezintă mutarotație.

În denumirea glicozidelor se specifică dacă zaharidul este legat de componenta care nu este zaharid numită aglicon prin oxigen, sulf sau prin azot. De exemplu



Importanță biologică au N-glicozidele în care restul de zahăr este *D*-riboză sau 2-dezoxi-*D*-riboză, iar agliconul este o bază cu azot, obișnuit pirimidinică sau purinică (pag. 533).



18.3.4. Metode de obținere

Monozaharidele mai ales cele care nu există ca atare în natură se pot obține prin hidroliza acidă sau enzimatică a polizaharidelor.

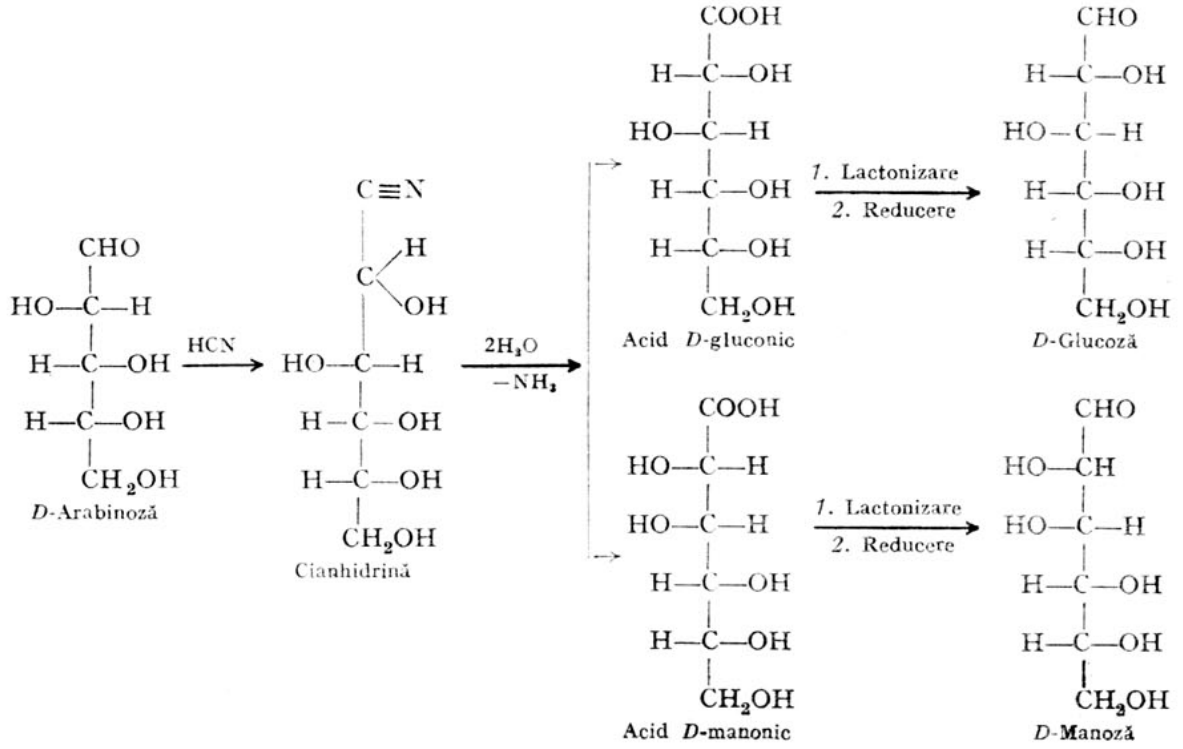
$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \longrightarrow nC_6H_{12}O_6$$

Din formaldehidă sub acțiunea apei de var (B u t l e r o v, 1861 și L o e w 1886) a fost obținut un sirop dulce, optic inactiv, cu proprietățile monozaharidelor. Din amestecul de hidroxialdehide și hidroxicetone a fost separat un izomer optic activ *D*-manoza (F i s c h e r, 1889).

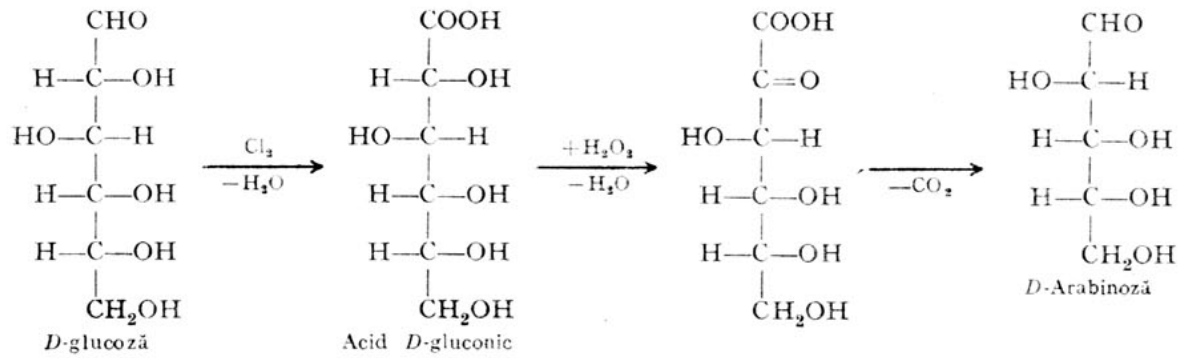
Prin reducerea lactonelor acizilor aldonici cu amalgam de sodiu se obțin monozaharidele corespunzătoare.

Prin trecerea unei aldoze într-una imediat superioară și invers folosind metode ca:

1) Tratarea unei aldoze cu acid cianhidric urmată de hidroliza cianhidrinei rezultate. Se produc doi acizi aldonici diastereoizomeri care după separare sînt transformați în lactonele respective iar acestea se reduc la hexoze:



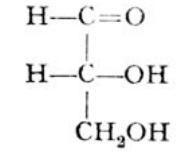
Transformarea unei hexoze într-o pentoză se realizează prin oxidarea aldozei în acid aldonic (sare de calciu) urmată de oxidarea în continuare cu apă oxigenată în prezență de acetat de fier, care duce la decarboxilarea și formarea de aldopentoză (*degradare* R u f f).

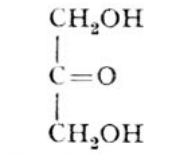


Folosind reacții convenabile se poate trece și de la o aldoză la o cetoză și invers.

18.3.5. Reprezentanți

Triozele, $C_3H_6O_3$, **aldehida glicerică și dihidroxiacetona** nu se găsesc libere în natură ci sub formă de esteri fosforici, care au rol biochimic important (pag. 474).


Aldehida glicerică


Dihidroxiacetonă

Atît aldehida glicerică (aldotrioză) cît și dihidroxiacetona (cetotrioză) se pot obține prin oxidarea moderată a glicerinei.

Tetrozele $C_4H_8O_4$, nu se întîlnesc în natură. Pot fi obținute prin oxidarea tetrolilor sau prin degradarea pentozelor.

Pentozele $C_5H_{10}O_5$, sînt răspîndite în natură (în produse vegetale ca lemn, paie, coji de semințe) sub formă de polizaharide numite *pentozani* $(C_5H_8O_4)_n$ din care se pot obține prin hidroliză. Se cunosc și glicozide în structura cărora intră pentoze.

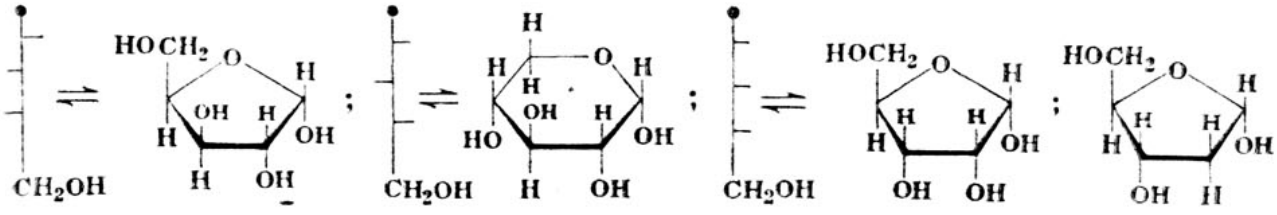
Dintre stereoizomerii aldopentozelor cei mai importanți sînt următorii:

L-(+)-Arabinoza este întîlnită sub formă de polizaharide numite *arabani*, în guma arabică sau cleiul de vișin, în sfecla de zahăr etc., din care se poate obține prin hidroliză acidă. Se topește la 160°C. Se poate oxida ușor la *acid arabonic* și reduce la *arabitol* (pentitolul respectiv). În polizaharide se găsește în formă furanozică.

D-(+)-Xiloza se întîlnește ca polizaharide numite *xilani*, care însoțesc celuloza. Se poate obține prin hidroliza xilanilor. Este cristalină, cu *T.t.* 145°C, cu gust foarte dulce și de aceea este numită și zahăr de lemn.

Prin oxidare blîndă trece în *acid xilonic*, iar prin reducere în *xilită*. În polizaharide are forma piranozică.

D-(—)-Riboza, face parte alături de desoxiriboză din acizii nucleici ai organismelor animale, din care se poate obține prin hidroliză. Amîndouă sînt legate glicosidic, avînd forma furanozică, de derivați ai pirimidinei, purinei sau de acid fosforic (pag. 533).


L-(+)-Arabinoză

D-(+)-Xiloză

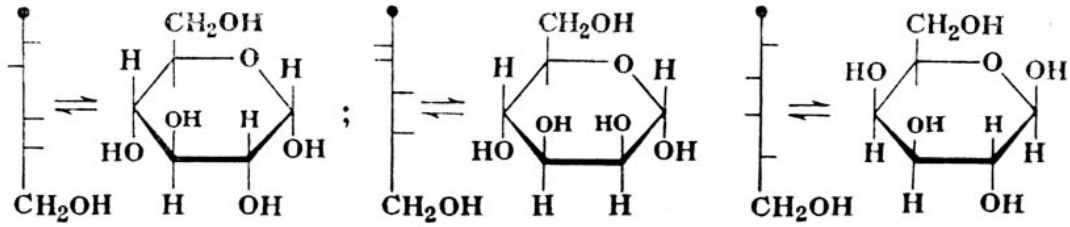
D-(-)-Riboză

Dezoxiriboză

Dintre cetopentoze, *D*-ribuloza, care este epimeră cu *D*-riboza, joacă un rol important în asimilația clorofiliană.

Hexozele, $C_6H_{12}O_6$, sînt răspîndite în natură libere, sub formă de oligozaharide și polizaharide și sub formă de glicozide.

Dintre stereoizomerii aldohexozelor cei mai importanți sînt următorii:



D-(+)-Glucoză *D-(+)-Manoză* *D-(+)-Galactoză*

D-(+)- **Glucoza** se găsește în stare liberă în fructele dulci (cu deosebire în struguri) în mierea de albine, în sînge (0,06—0,10% (limfă, lichidul cefalorahidian etc. Intră în compoziția multor oligozaharide ca zaharoza, maltoza, lactoza și celobioza ca și a celor mai importante polizaharide ca celuloza, amidonul și glicogenul. Sub formă de esteri ai acidului fosforic are rol important în procesele biochimice.

D-Glucoza se obține industrial prin hidroliza amidonului cu acid clorhidric diluat. Din apă cristalizează anomerul α (*T.t.* 146°C cu o rotație inițială de +112° care scade în urma mutarotației la +52°. Din acid acetic sau piridină cristalizează β -glucoză (*T.t.* 150°C). Forma stabilă este cea piranozică.

Glucoza este folosită în locul zahărului în unele produse de cofetărie și lichioruri. Datorită proprietăților reducătoare se folosește la fabricarea oglinzilor.

D-(+)-Manoza este rar întîlnită în stare liberă (în cojile de portocale) și frecvent întîlnită sub formă de polizaharide numite *manani* în unele fructe exotice. Se poate obține prin oxidarea *D*-manitolului (pag. 449) răspîndit în plantele tropicale și algele marine. Cristalizează foarte greu din soluție apoasă (*T.t.* 132°C). Este o piranoză.

D-(+)-Galactoza este răspîndită mai ales ca oligozaharide (ca lactoza), polizaharide numite *galactani*, glicozide (galactozide) și lipide complexe numite *cerebrozide*. Se poate obține prin hidroliza acidă a lactozei sau prin oxidarea hexitolului corespunzător numit *dulcitol* întîlnit în materii vegetale.

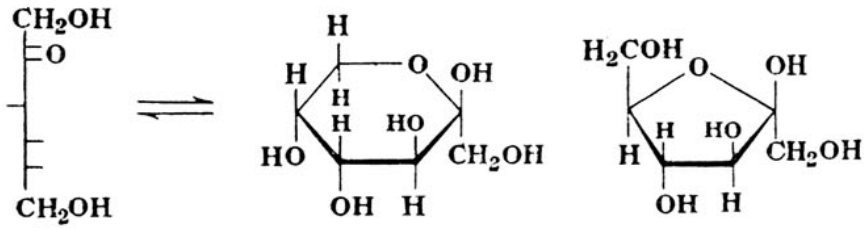
La oxidarea galactozei rezultă trei acizi: *galactonic*, *galactozaharic* denumit și *mucic* și *galacturonic*. Esterul metilic al acidului poligalacturonic (acid pectic) intră în compoziția substanțelor pectice ce se întîlnesc în pereții celulari ai plantelor.

D-(—)-Galactoza în stare cristalină (*T.t.* 167°C) are formă piranozică, iar în soluție se găsește atît în forma piranozică cît și furanozică.

Dintre cetohexoze, *D*(—)fructoza este cea mai importantă.

D-(—)-Fructoza se găsește alături de glucoză în fructele dulci, în roșii și mierea de albine. Dintre monozaharide are gustul cel mai dulce. Descoperită în produsele de hidroliză a zahărului de trestie, întrucît rotea planul luminii polarizate spre stînga, a fost numită *levuloză*. Face parte din seria

D. În stare liberă fructoza formează inelul piranozic; în oligozaharide, polizaharide și esteri fosforici se găsește inelul furanozic.

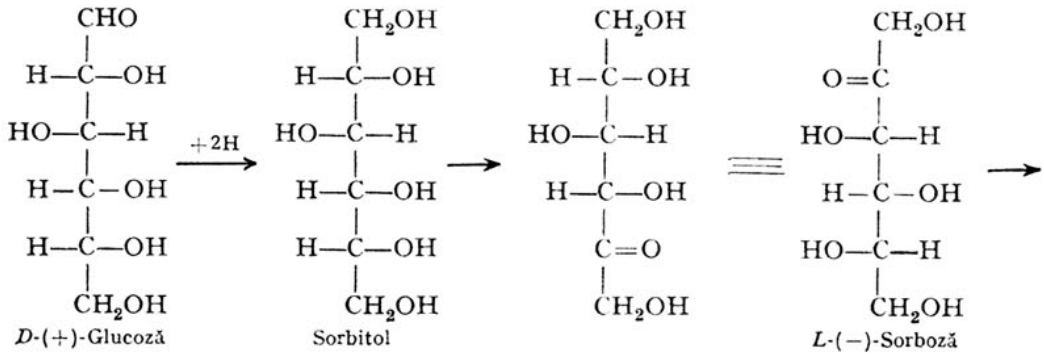


D-Fructopiranoză *D-Fructofuranoză*

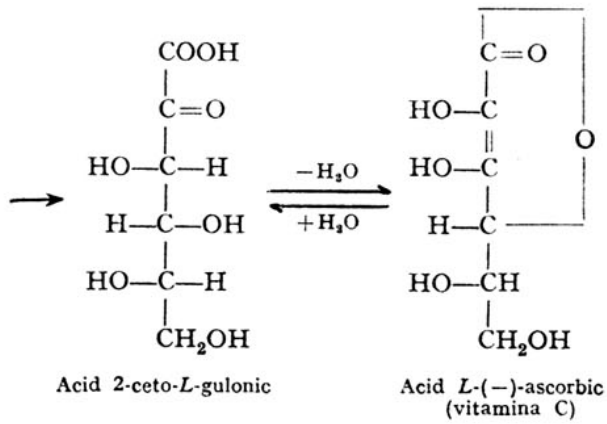
Cristalizează greu din soluție apoasă (*T.t.* 102—104°C).

Prin reducere fructoza trece în doi hexitoli: *D*-manitolul și *D*-sorbitolul.

L-(—)-**Sorboza** este o cetohexoză ce rezultă la oxidarea *D-sorbitolului*, constituind o etapă intermediară la obținerea *acidului L-(—)-ascorbic*. Materia primă pentru obținerea acidului ascorbic este *D*-glucoza, care se hidrogenează catalitic la *D-sorbitol*, iar acesta se oxidează biochimic la *L-sorboză*. Prin oxidare mai departe rezultă acid *2-ceto-L-gulonic* a cărui lactonă în forma enolică este acidul ascorbic.



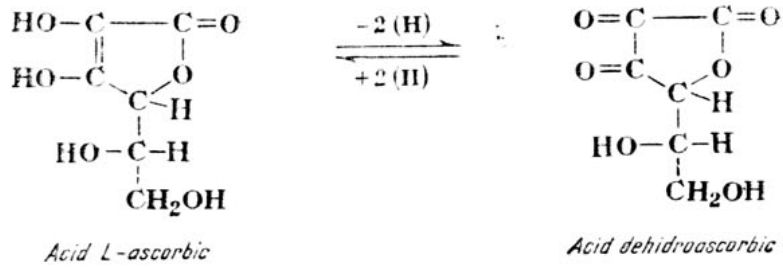
D-(+)-Glucoză Sorbitol *L*-(−)-Sorboză



Acid 2-ceto-*L*-gulonic Acid *L*-(−)-ascorbic (vitamina C)

Acidul ascorbic denumit și *vitamina C* este un compus cristalin (*T.t.* 192°C) ce se găsește în lămîi, portocale, măcieșe, ardei etc.

Avînd o grupă *en-diol*, este puternic reducător. Prin cedare de hidrogen trece în *acid dehidroascorbic*. Reacția este reversibilă.



Acid L-ascorbic *Acid dehidroascorbic*

Acidul ascorbic este folosit ca vitamină antiscorbutică.

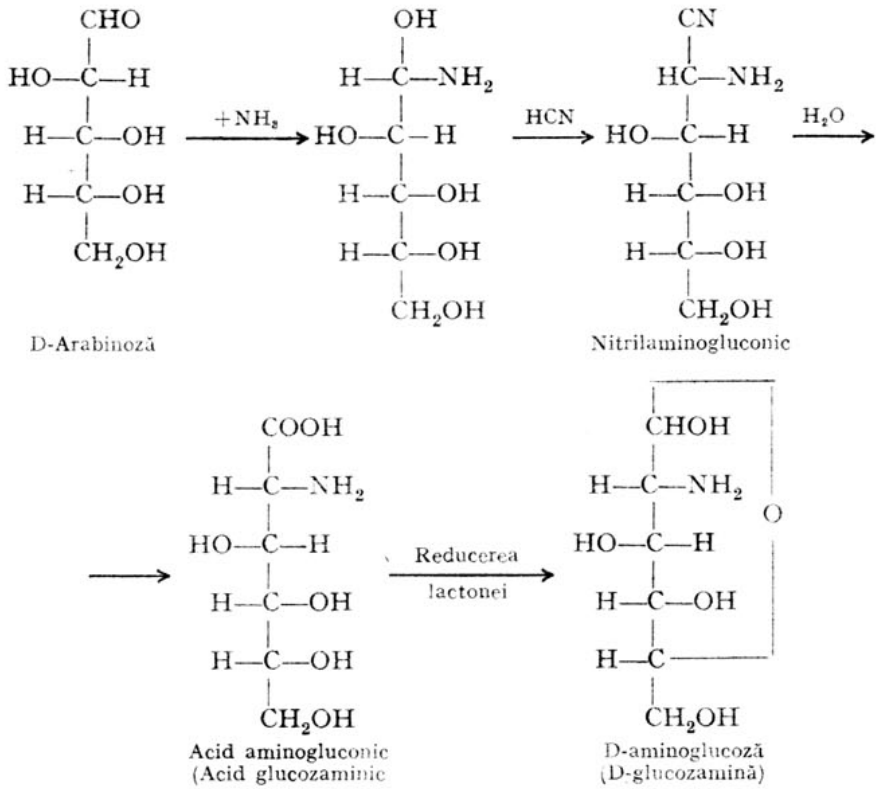
18.3.6. **Osamine** (Aminozaharide)

Osaminele sau *aminozaharidele* sînt compuși derivați de la hidrații de carbon prin înlocuirea unei grupe OH cu o grupă $—NH_2$.

Se întîlnesc în țesuturile de susținere ale animalelor (chitina), sub formă de polizaharide.

Prin hidroliza chitinei cu acid clorhidric rezultă glucozamină (clorhidrat) și acid acetic, iar prin hidroliză enzimatică rezultă N-acetilglucozamină. Aceasta arată că grupele NH_2 din macromoleculele de chitină sînt acetilate.

Glucozamina a fost sintetizată pornind de la arabinoză, amoniac și acid cianhidric după metoda aplicată la sinteza aminoacizilor.



D-Arabinoză Nitrilaminogluconic

Acid aminogluconic (Acid glucozaminic) D-aminoglucoză (D-glucozamină)

Acidul glucozaminic obținut prin sinteză este același cu cel rezultat prin oxidarea glucozaminei.

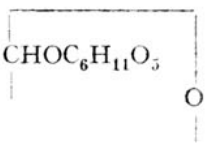
Prin tratarea glucozaminei cu fenilhidrazină se formează osazona, în urma pierderii azotului, care este identică cu cea obținută de la *D*-glucoză sau *D*-manoză, fapt care arată că grupa $—NH_2$ se găsește în glucozamină la atomul de carbon numărul *2*.

18.4. OLIGOZAHARIDE

Oligozaharidele sînt compuși rezultați la condensarea a 2—6 monozaharide cu eliminare de apă, a căror formulă moleculară poate fi scrisă astfel $nC_6H_{12}O_6—(n—1)H_2O$.

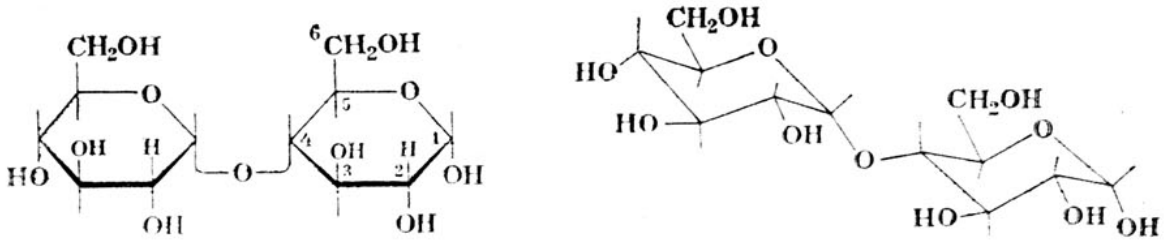
Dintre oligozaharide, dizaharidele sînt cele mai importante.

Dizaharidele hidrolizează ușor la încălzire cu acid clorhidric, sau enzimatic cu formarea a două monozaharide identice sau diferite. Hidroliza ușoară a dizaharidelor demonstrează că între cele două resturi de monozaharidă nu există o legătură C—C ci o legătură C—O—C. S-a dovedit experimental că legătura eterică provine de la cel puțin o grupă hidroxil glicozidică. Toate dizaharidele sînt deci glicozide, unul din resturi putînd fi considerat ca aglicon.



Dacă legătura între cele două resturi de zaharuri se face prin atomul de oxigen al grupei hidroxil glicozidică de la un rest de monozaharid și atomul de carbon anomeric de la celălalt rest de monozaharid atunci dizaharidul neavînd o grupă hidroxil glicozidică liberă (care să treacă în grupa carbonil) nu este reducător. Invers dacă aceeași legătură nu se face prin unul din atomii de carbon anomerici, este reducător. Dizaharidele reducătoare pot forma glicozizi. Dizaharidele nereducătoare, nu reduc soluția F e h l i n g, nu prezintă mutarotație și nu formează glicozizi și osazone.

Un exemplu de dizaharid reducător este *maltoza*.



4 α-D-glucopiranozil-D-glucopiranoză (anomerul α)

Maltoză

În maltoză formarea legăturii eterice se realizează prin participarea grupei hidroxil glicozidice de la o moleculă de glucoză și grupa hidroxil (cu eliminare de apă) din poziția *4* a altei molecule de glucoză.

La denumirea dizaharidelor se ține seama de felul resturilor de monozaharide, de forma (furanozică sau piranozică) în care se găsesc, de poziția grupelor hidroxil glicozidice (α sau β), natura grupelor hidroxil, care participă la formarea legăturii eterice între cele două monozaharide.

Primul element care se precizează în stabilirea denumirii dizaharidelor este atomul de carbon din „aglicon" care participă la legătura dintre monozaharide (la maltoză 4); urmează stabilirea poziției α sau β a grupei hidroxil-glicozidice, care participă la eliminarea apei între moleculele de monozaharid și felul ciclurilor monozaharidelor. Avînd în vedere acestea maltoza este denumită: 4-α-*D*-glucopiranozil-*D*-glucopiranoză.

Grupa hidroxil glicozidică liberă putînd fi plasată axial sau ecuatorial, determină existența a două forme anomere α și β între care se produce mutarotația.

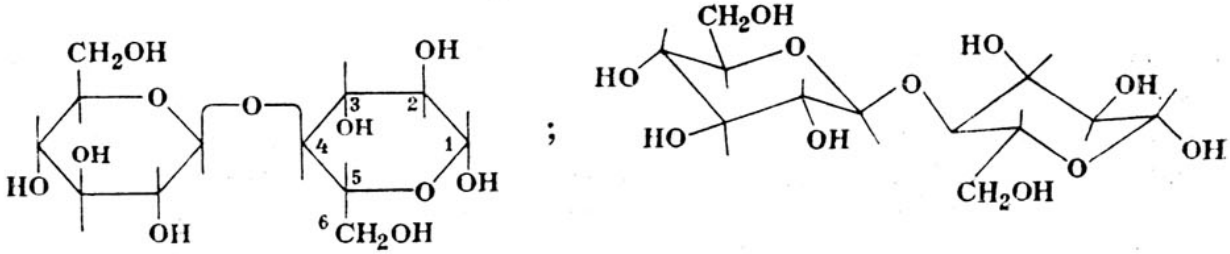
Dintre dizaharidele reducătoare cele mai importante sînt: maltoza, celobioza și lactoza.

Numele maltozei provine de la „malț" extractul apos al orzului încolțit, în care se găsește.

Prin hidroliză acidă sau enzimatică, din maltoză se obțin două molecule de *D*-glucoză.

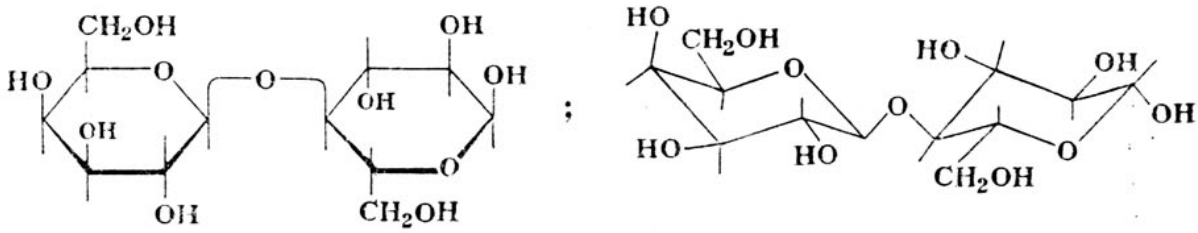
Maltoza se poate obține prin hidroliza parțială a amidonului sub influența unei enzime, *amilaza*.

Celobioza, *4*-β-**D-glucopiranozil-D-glucopiranoza,** prin hidroliză trece în două molecule de *D*-glucoză. Se poate obține din celuloză, care are aceeași structură, prin hidroliză catalizată de enzima *celobiaza*. Cele două resturi de *D*-glucoză sînt rotite una față de cealaltă cu 180° datorită configurației β- a legăturii glicozidice dintre cele două molecule.



4-β-D-Glucopiranozil-D-glucopiranoză (anomerul β)

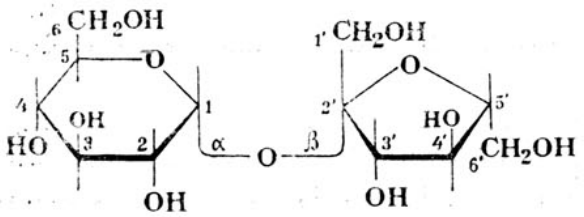
Lactoza, 4-β-**D-galactopiranozil-D-glucopiranoză,** se găsește în lapte. Prin hidroliză se obțin molecule de *D*-galactoză și de *D*-glucoză, în raport echimolecular. Sub acțiunea unor reactivi chimici asupra lactozei, numai restul de glucoză reacționează, restul de galactoză rămînînd intact ceea ce demonstrează că grupa hidroxil glicozidică ce participă la unirea celor două nuclee provine de la restul de galactoză. Prin metilare urmată de hidroliză s-a constatat că grupa hidroxil a „agliconului ce participă la legătura celor două resturi de monozaharide se găsește în poziția *4*.

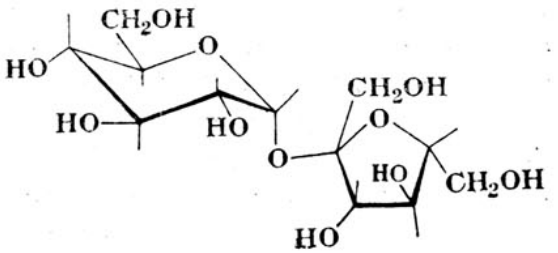


4-β-D-Galactopiranozil-D-glucopiranoză (anomerul α)

Dintre dizaharidele nereducătoare cea mai importantă este zaharoza.

Zaharoza, 2′-α-**D**-glucopiranozil-β-**D**-fructofuranoză (**sau** 1-β-**D**-fructofuranozil-α-**D**-glucopiranoză), este dizaharidul ce se găsește în trestie și sfeclă, din care se și extrage. Prin hidroliză se scindează într-o moleculă de *D*-glucoză și una de *D*-fructoză. Folosind metilarea și apoi hidroliza se constată că zaharoza este alcătuită dintr-un rest de *D*-glucopiranoză și altul de *D*-fructofuranoză, legate între ele la atomii de carbon glicozidici.





Folosind enzime specifice pentru hidroliza legăturilor dicarbonilice cu configurație α sau β s-a stabilit că zaharoza este o α-*D*-glucopiranozil-β-*D*-fructofuranoză.

Zaharoza este dextrogiră, iar amestecul de glucoză și fructoză rezultat prin hidroliză este levogir pentru că fructoza este mai puternic levogiră decît este glucoza dextrogiră.

$$\text{Zaharoză} + H_2O \longrightarrow \text{Glucoză} + \text{Fructoză}$$

$$[\alpha]_D^{20} = +66{,}5° \qquad [\alpha]_D^{20} = +52{,}7° \qquad [\alpha]_D^{20} = -92{,}4°$$

Schimbarea sensului de rotație a planului luminii polarizate în urma hidrolizei zaharozei este numită *invertirea zahărului.*

Datorită rotațiilor specifice diferite și a importanței lor ca provenind din zaharoză, *D*(+)glucoza și D(—)fructoza sînt denumite respectiv *dextroză* și *levuloză.*

Din cauza structurii sale, zaharoza nu prezintă anomeri și mutarotație.

Zaharoza este folosită ca aliment.

Trehaloza, 1-α-**D**-glucopiranozil-α-**D**-glucopiranoză este tot un dizaharid nereducător, ce se găsește în ciuperci, în lipidele bacilului tuberculozei și în sîngele insectelor.

18.5. POLIZAHARIDE

Polizaharidele sînt alcătuite după principiul de formare a oligozaharidelor, masa moleculară este însă mult mai mare. În formula $nC_6H_{12}O_6 - (n-1)H_2O$ care caracterizează și polizaharidele, n fiind foarte mare se poate considera pentru polizaharide formula $(C_6H_{10}O_5)_n$. În cele mai multe polizaharide n are valori de ordinul sutelor pînă la ordinul miilor.

Polizaharidele sînt răspîndite cu deosebire în plante care le sintetizează și în care au fie rol de a asigura rezistență mecanică, intrînd în pereții celulari (ca celuloza), fie rol de substanțe de rezervă ale semințelor și rădăcinilor (ca amidonul).

Polizaharidele pure sînt solide, de culoare albă, insolubile sau greu solubile în apă cu care formează soluții coloidale.

Polizaharidele par amorfe, dar studiile cu raze X au arătat existența unor *structuri microcristaline*. La încălzire nu se topesc ci se descompun. Nu au gust dulce. Prin hidroliza lor se pot obține dizaharide și monozaharide, odată cu acestea apărînd și gustul dulce.

Legăturile de oxigen între resturile de monozaharide se fac la atomii de carbon anomeri (provenind din grupele hidroxil glicozidice) din care cauză rămîn libere numai grupele hidroxil semiacetalice de la un capăt al macromoleculei. De aceea polizaharidele nu dau reacțiile specifice grupei carbonil (Fehling, Tollens etc).

Cele mai importante polizaharide sînt *celuloza*, *amidonul* și *glicogenul*.

18.5.1. Celuloza

18.5.1.1. Metode de obținere

Celuloza este polizaharidul cel mai răspîndit în natură. Ea intră în compoziția pereților celulelor vegetale, alături de hemiceluloze*, lignină, pentozani, materii pectice etc. în proporții variabile. Bumbacul conține cea mai mare cantitate de celuloză, 85—95%. Lemnul arborilor conține circa 45%. De asemenea, masele moleculare sînt diferite. De exemplu, masa moleculară a celulozei din bumbac este de 1 700 000, iar a celulozei din cînepă de 5 900 000.

Celuloza se obține prin trecerea în soluție a principalilor incrustanți, lignina și hemiceluloza și îndepărtarea lor. Lignina se dizolvă în soluții apoase de NaOH, H_2SO_3 și sulfiți.

Hemicelulozele sînt solubile în leșii alcaline și sînt ușor hidrolizabile în hexoze și pentoze, sub acțiunea acizilor diluați. În țara noastră se aplică procedeul acid cu bisulfit de calciu, procedeul alcalin cu sulfat de sodiu și pe scară redusă procedeul cu sulfit neutru de sodiu.

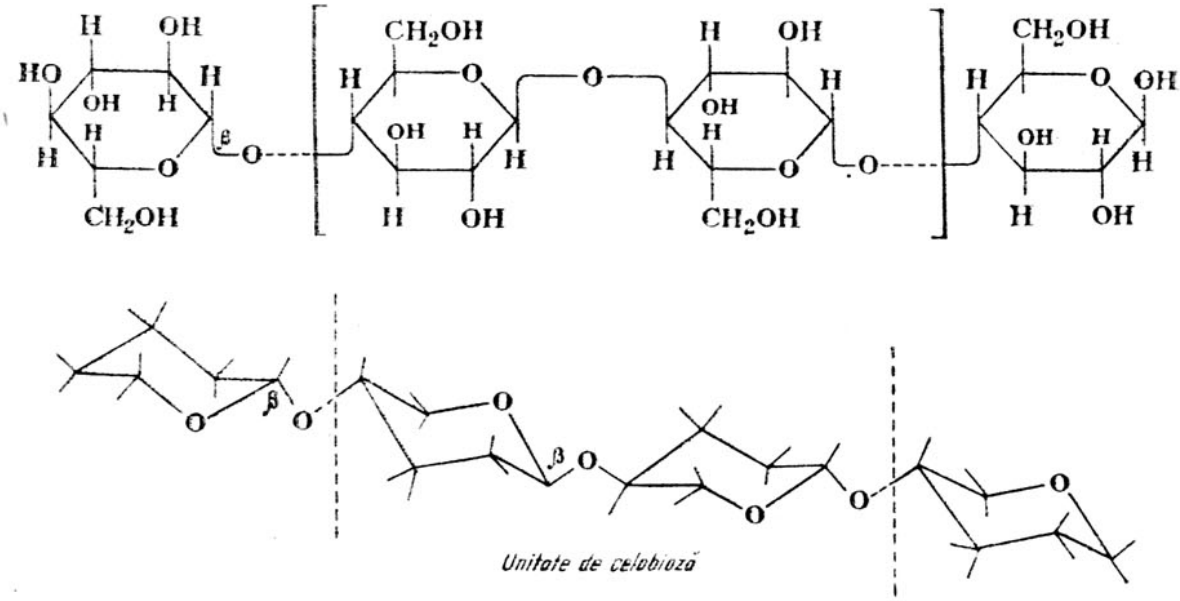
18.5.1.2. Structura macromoleculelor

Prin hidroliza completă acidă din celuloză rezultă un singur monozaharid *D*-(+)-glucoza. Hidroliza completă a celulozei metilate dă cu randamente mari 2, 3, 6-tri-O-metil-*D*-glucoză, ceea ce dovedește că celuloza este formată din unități de *D*-glucoză legate între ele prin legături glicozidice la C_4.

---

* Hemicelulozele sînt un amestec de pentozani, ca xilanii și de hexozani, ca mananii. Prin hidroliza pentozanilor rezultă *D*-xiloză și *L*-arabinoză, iar prin hidroliza hexozanilor *D*-glucoză, *D*-galactoză și *D*-manoză.

La tratarea cu anhidridă acetică și acid sulfuric, celuloza trece în octa-O-acetilcelobioză fapt care arată că legăturile glicozidice din celuloză se găsesc în β, la fel ca în celobioză.



Macromoleculele filiforme de celuloză sînt orientate fie paralel formînd regiuni cu aspect microcristalin, fie împletite cu goluri între ele, formînd regiuni cu aspect amorf.

Orientarea paralelă a macromoleculelor permite formarea unui număr mare de legături de hidrogen, ce dau rezistență mecanică ridicată fibrelor de celuloză.

18.5.1.3. Proprietăți fizice

Celuloza este un compus solid de culoare albă, fără gust și fără miros, insolubilă în apă și infuzibilă, cu o bună rezistență mecanică. Proprietățile fizice deosebite de ale celulozei sînt datorate maselor moleculare ridicate și a legăturilor de hidrogen intermoleculare dintre grupele hidroxil libere, care, deși slabe, fiind numeroase, leagă strîns macromoleculele de celuloză între ele. Pătrunderea solvenților între macromolecule, pentru depărtarea și îmbibarea lor, este limitată. Celuloza este higroscopică datorită reținerii moleculelor de apă la suprafața zonelor microcristaline sau în interiorul zonelor amorfe.

18.5.1.4. Proprietăți chimice

Reacțiile grupelor hidroxil cu diferiți reactanți sînt însoțite și de o scindare a macromoleculelor de celuloză, care este numită *degradare* și are ca efect mărirea reactivității chimice și a solubilității și micșorarea rezistenței mecanice (la tracțiune).

În acizii minerali concentrați (H_2SO_4, HCl, H_3PO_4) celuloza se dizolvă în urma hidrolizei legăturilor glicozidice, a micșorării masei sale moleculare. Se obțin *hidroceluloze* de diferite mase moleculare. Cu acid clorhidric suprasaturat hidroliza poate merge pînă la *D*-glucoză.

Enzima numită *celulază*, secretată de bacterii în tubul digestiv al animalelor ierbivore, hidrolizează celuloza pînă la celobioză. O altă enzimă *celobiaza* transformă celobiaza în glucoză.

Prin reacțiile chimice ale celulozei se obțin fie produși în care transformările chimice rămîn definitive, fie produși în care celuloza este „regenerată", reacțiile chimice folosind numai la aducerea celulozei în soluție pentru a fi transformată în fire sau fibre și apoi precipitată.

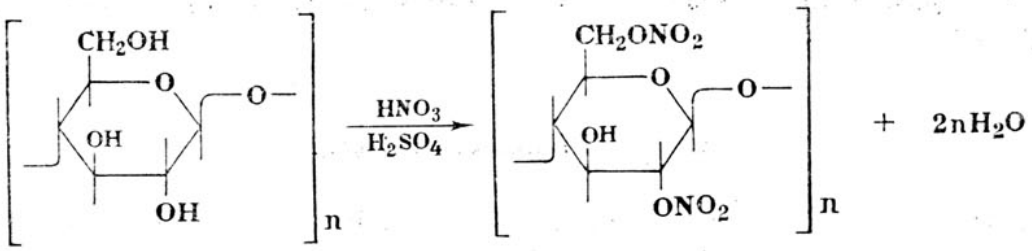
Produși de transformare chimică definitivă a celulozei. În această categorie intră esterii celulozei ca: nitratul, acetatul propionatul de celuloză și eterii celulozei ca metil, etil, benzilceluloza.

$$\text{Celuloză} \xrightarrow{HNO_3 + H_2SO_4} \text{Nitrați de celuloză} \longrightarrow \text{Mase plastice, lacuri, explozivi}$$

$$\text{Celuloză} \xrightarrow{CH_3-COOH + H_2SO_4} \text{Acetat de celuloză} \longrightarrow \text{Fibre artificiale}$$

$$\text{Celuloză} \xrightarrow{NaOH} \text{Alcaliceluloză} \begin{cases} \xrightarrow{RX} \text{Eteri ai celulozei} \\ \xrightarrow{CS_2} \text{Xantogenat de celuloză} \longrightarrow \text{Celuloză (mătase artificială)} \end{cases}$$

Nitrații de celuloză se obțin prin tratarea celulozei de mare puritate cu un amestec de acid azotic și acid sulfuric (deshidratant).



Se consideră că reacția poate avea loc datorită penetrației cu ușurință a ionilor de nitroniu, formați din reacția celor doi acizi, în regiunile cristaline ale celulozei. Mecanismul reacției (propus de Klein și Mentser, 1951) presupune atacul direct al ionului de nitroniu.

$$HNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^{\oplus} + (HSO_4 \cdot H_2O)^{\ominus}$$

$$R{-}OH + NO_2^{\oplus} + (HSO_4 \cdot H_2O)^{\ominus} \longrightarrow \left[R{-}O \begin{cases} NO_2 \\ H \\ HSO_4 \cdot H_2O \end{cases} \right] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R{-}ONO_2 + H_2SO_4 \cdot H_2O.$$

Numărul de grupe hidroxil care se esterifică depinde de concentrația și de raportul dintre cei doi acizi, de temperatură, de presiune și de timpul de reacție. Operația se conduce astfel încît produsul final să conțină un

anumit număr de grupe NO_2 la o unitate structurală cu C_6, la care corespunde un anumit procent de azot:

$[—C_6H_9O_4ONO_2—]_n$	$[—C_6H_8O_3(ONO_2)_2]_n$	$[—C_6H_7O_2(ONO_2)_3—]_n$
Mononitrat de celuloză (6,63% N)	Dinitrat de celuloză (11,11% N)	Trinitrat de celuloză (14,14% N)

Fulmicotonul (piroxilina) conține 2,7 grupe NO_2 la un rest cu C_6, la care corespunde un conținut de 12,5—13,5% azot, aproape de cel al trinitratului de celuloză. Produsul are aspectul fibros al celulozei inițiale. Este solubil în acetonă și în acetat de etil sau alți esteri; Într-un amestec de alcool-eter (2:1) se umflă puternic (se gelatinizează) pierzîndu-și aspectul fibros.

Fulmicotonul arde în aer fără explozie, dar explodează la lovire sau încălzire bruscă cu formarea de gaze (H_2, H_2O, CO, CO_2, N_2). Este folosit la fabricarea pulberii fără fum.

Nitrații de celuloză conținînd în medie 2,2 grupe NO_2 la un rest C_6 constituie *colodiul*, de asemenea inflamabil. Soluțiile de colodiu într-un amestec de etanol și eter etilic, sînt folosite în medicină la acoperirea rănilor.

Prin amestecarea unei soluții de colodiu cu o soluție alcoolică de camfor (și îndepărtarea solvenților), rezultă *celuloidul*, una din primele mase plastice cunoscute.

Soluțiile de nitrat de celuloză cu grad de nitrare scăzut, în esteri alifatici și hidrocarburi aromatice (mononucleare) se folosesc drept lacuri (denumite comercial *duco*).

Acetații de celuloză se obțin prin acetilarea celulozei cu un amestec de anhidridă acetică și acid acetic în prezență de catalizatori (H_2SO_4, H_3PO_4 sau $ZnCl_2$). Reacția este astfel condusă încît să se obțină mai mult triacetat sau mai mult diacetat, după cum produsele de reacție se utilizează ca materiale plastice, lacuri sau fibre. În funcție de aceste utilizări se adaugă plastifianți (pag. 581), coloranți și alți agenți susceptibili de a modifica proprietățile acetaților de celuloză.

Etilceluloza, este un eter al celulozei, care se obține prin tratarea alcalicelulozei cu un exces de sulfat sau clorură de etil (sub presiune).

Alcaliceluloza la rîndul său se obține prin acțiunea hidroxidului de sodiu 20% asupra celulozei.

$$(C_6H_{10}O_5)_n=[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + n\,NaOH \longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n + n\,H_2O$$

Din alcaliceluloză prin tratare cu apă se regenerează celuloza, care însă a suferit unele modificări de structură și este numită *celuloză hidrat.*

Prin tratarea fibrelor de celuloză cu hidroxid de sodiu, procedeu numit *mercerizare*, fibrele devin mai lucioase și fixează mai bine apa și coloranții.

Etilceluloza se utilizează la fabricarea lacurilor, a pielii sintetice, a adezivilor, ca izolator electric, etc.

Metilceluloza, se obține prin tratarea celulozei cu clorură de metil în prezența unor mici cantități de oxid etilenă pentru formarea de grupe hidroxietil $—CH_2—CH_2OH$, care contribuie la creșterea solubilității în apă.

$$R^*—OH + NaOH + CH_3Cl \longrightarrow R^*—OCH_3 + NaCl + H_2O$$

---

* **R**— reprezintă un rest de celuloză.

Metilceluloza este un produs solid de culoare albă, fără gust și fără miros, slab higroscopic, care se poate conserva timp îndelungat. În contact cu diferiți reactivi chimici este stabilă. Este solubilă în apă, cu formarea de soluții vîscoase, care încălzite la peste 50°C se coagulează, iar prin răcire gelul format trece din nou în soluție. De asemenea, posedă stabilitate biologică. Este netoxică și inertă, fiziologic.

Proprietățile metilcelulozei fac ca ea să fie folosită în tehnica farmaceutică, de exemplu, ca aglutinant la obținerea comprimatelor. Este superioară amidonului și gelatinei, putîndu-se folosi în concentrații mici. Este folosită, de asemenea, la obținerea de emulsii, datorită proprietăților sale tensioactive, ca agent de îngroșare a siropurilor fără zahăr și coloid protector.

Carboximetilceluloza sodică se obține prin tratarea alcalicelulozei cu cloracetat de sodiu ($ClCH_2$—$COONa$). Ea se prezintă sub forma unei pulberi, fără gust și fără miros; în apă se umflă și apoi se dizolvă. Este un polielectrolit anionic, sensibil la *p*H mai mic decît 3.

Carboximetilceluloza sodică, fiind indiferentă fiziologic, este folosită în tehnica farmaceutică ca aglutinant, superior gelatinei, amidonului și metilcelulozei, la realizarea de comprimate (cu un timp scurt de dezagregare). Este recomandată ca agent de stabilizare a suspensiilor și la realizarea de unguente geluri. De asemenea, carboximetilceluloza sodică este folosită în cantități mari ca aditiv pentru săpunuri, detergenți și pastă de dinți, ca apret etc.

Carboximetilceluloza, care este eterul celulozei și al acidului monocloracetic, se prezintă ca o pulbere amorfă, ce se umflă în apă dar nu se dizolvă. Nefiind toxică se folosește în tehnica farmaceutică ca aglutinant, emulgator etc. și în parfumerie.

Oxipropilmetilceluloza, este un eter mixt al celulozei, metanolului și propilenglicolului.

$$[C_6H_7O_2(OH)_m(OCH_3)_n(OC_3H_6OH)_p]_x$$

în care x se află în limitele 50—10 000. Se prezintă ca o pulbere albă sau slab galbenă, care se umflă în apă și apoi se dizolvă în apă cu formarea de soluții transparente (1:200). În cloroform și dicloretan se umflă și apoi se dizolvă cu formarea de soluții tulburi. Nu se dizolvă în etanol (95%) și eter etilic.

În funcție de valorile lui m, n, p, și x, oxipropilmetilceluloza se folosește în tehnica farmaceutică la acoperirea medicamentelor în forme farmaceutice solide, ca emulgator și ca liant la obținerea tabletelor.

Produși în care celuloza este regenerată. Produșii din această categorie se obțin prin trecerea celulozei într-un compus intermediar, solubil, ușor de filat, care după filare este transformat din nou în celuloză, astfel că în produsele reacției constituentul principal este tot celuloza, dar cu o bună orientare (paralelă) a macromoleculelor, din care se pot obține fire textile de bună calitate. Pe această cale se obțin industrial fibre de tip viscoză și cuproamoniacale.

Fibrele de tip *viscoză* se obțin prin tratarea celulozei monosodate cu sulfură de carbon, cînd rezultă xantogenatul de celuloză, solubil în apă.

$$\mathbf{R}\text{—OH} + \text{NaOH} \xrightarrow[-H_2O]{} \text{RONa} \xrightarrow{CS_2} \mathbf{R}\text{—O—}\overset{\overset{S}{\|}}{C}\text{—}S^{\ominus}Na^{\oplus}$$

Xantogenat de celuloză

Soluția coloidală apoasă de xantogenat de celuloză fiind vîscoasă a fost numită viscoză. Prin trecerea ei prin filiere rezultă fire, care tratate cu un acid (H_2SO_4) devin rezistente în urma refacerii celulozei:

$$\mathbf{R}\text{—O—}\overset{\overset{S}{\|}}{C}\text{—}S^{\ominus} \xrightarrow{H^{\oplus}} \mathbf{R}\text{—O—H} + CS_2$$

Celofanul se obține prin același tratament chimic. Celulozei regenerate i se adaugă însă și un plastifiant (altfel foile ar fi sfărămicioase).

Fibrele și celofanul conțin macromolecule de „celuloză regenerată" cu o mare varietate de mase moleculare, în comparație cu cele din celuloza inițială, datorită degradării la tratarea cu hidroxid de sodiu.

În țara noastră se obțin fibre viscoza la Lupeni, București și Brăila.

Celuloza se dizolvă în soluții apoase de hidroxid tetraaminocupric (*reactiv* (S c h w e i z e r) care este o bază puternică, $[Cu(NH_3)_4]^{2\oplus}2HO^{\ominus}$. Din cauză că soluțiile cuproamoniacale reacționează ușor cu oxigenul, reactivul cuproamoniacal a fost înlocuit cu complexul cupruetilendiaminic $Cu[(CH_2NH_2)_2]_2^{2\oplus}2HO^{\ominus}$. Dizolvarea celulozei în acest reactiv are loc după mecanismul (propus de T r a u b e și F u n k):

$$2\,C_6H_{10}O_5 + Cu[(CH_2NH_2)_2]^{2\oplus}\,2\,HO^{\ominus} \rightleftharpoons (C_6H_9O_5)_2\{Cu[(CH_2NH_2)_2]_2\} + 2\,H_2O$$

$$(C_6H_9O_5)_2\{Cu[(CH_2NH_2)_2]_2\} + Cu[(CH_2NH_2)_2]_2^{2\oplus}\,2\,HO^{\oplus} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \{(C_6H_8O_5)_2Cu\}\,\{Cu[(CH_2NH_2)_2]_2\} + 2\,(CH_2NH_2)_2 + 2\,H_2O$$

Prin diluarea soluțiilor rezultate sau prin tratarea lor cu acizi diluați, de exemplu cu acid acetic 30%, se precipită „celuloza-hidrat".

Cea mai mare cantitate de celuloză este folosită la fabricarea hîrtiei (la Suceava, Piatra-Neamț, Bacău, Brăila, Dej, Zărnești, Buștenii, Călărași, Palas.

18.5.2. Amidonul

18.5.2.1. Obținere

Amidonul este un polizaharid ce se găsește în fructele, semințele și tuberculii plantelor reprezentînd o sursă potențială de glucoză. El se formează prin procesul de fotosinteză din dioxid de carbon și apă, în frunze, unde pentru a putea fi transportat în interiorul plantelor este hidrolizat enzimatic pînă la glucoză. În semințe sau tuberculi glucoza este trecută din nou în amidon.

Amidonul se prezintă sub formă de granule (de 20—100 μ) de culoare albă ale căror forme diferă de la plantă la plantă. Diferit este și conținutul în amidon (raportat la substanța uscată). De exemplu, boabele de orez conțin 62—82%, cele de grîu 57—75%, de porumb 65—72% iar tuberculii de cartofi 14—25% amidon.

Din cereale sau cartofi amidonul se poate extrage cu apă. Pentru aceasta, de exemplu, tuberculii de cartofi sînt tocați, pentru a sparge pereții celulelor care conțin granule de amidon, și așezați pe o sită peste care trece apa. Celuloza rămîne pe sită, iar amidonul este antrenat de apă din care apoi se depune.

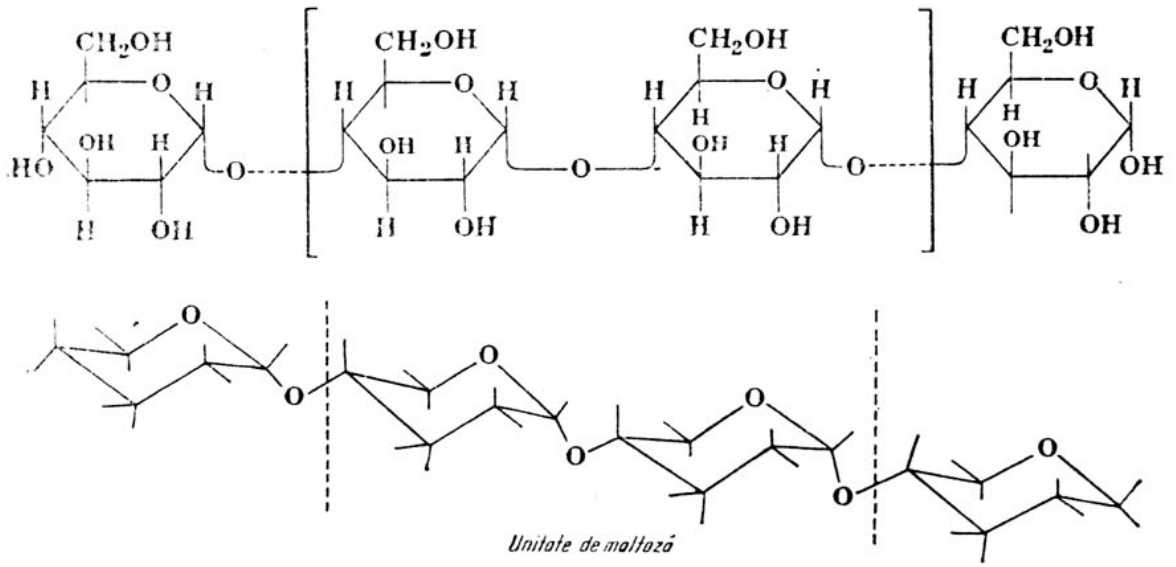
18.5.2.2. Structura macromoleculelor

Compoziția chimică a amidonului depinde de sursă, dar întotdeauna sînt prezente două componente: *amiloza* cu structură liniară, reprezentînd 20—10%, care se găsește în interiorul granulelor și *amilopectina*, cu structură ramificată, reprezentînd 80—90%, care se găsește în învelișul granulei.

Amiloza se poate separa de amilopectină prin dizolvarea amidonului în apă la cald și precipitarea amilozei prin adăugarea de alcooli cu C_5-C_6, acizi grași sau nitroalcani.

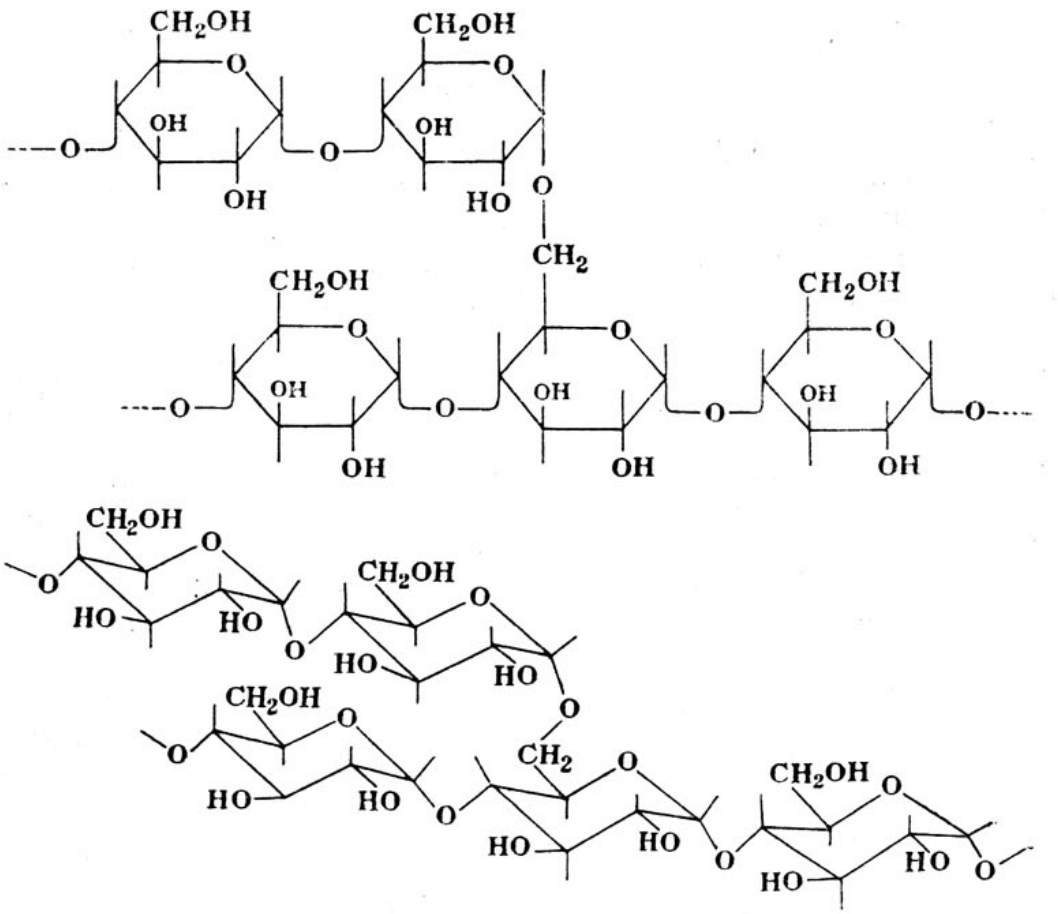
Molecula amilozei este formată din 200—1 200 resturi de *D*-glucoză care, după cum s-a dovedit prin metilare la maximum urmată de hidroliză sînt legate 1,4-α-piranozic (spre deosebire de celuloză unde legăturile sînt 1,4-ß-piranozice). Prin hidroliza cu ajutorul unei enzime, *diastaza* se obține maltoză.

Gradul de polimerizare și deci masa moleculară s-a dedus din faptul că prin metilare pe lîngă trimetilglucoză rezultă și cantități mici de tetrametilglucoză. O cantitate de 0,5% de 2,3,4,6-tetra-O-metil-*D*-glucoză arată că pentru fiecare grupă cu OH— liber la C_4 corespund circa 200 unități (de glucoză) cu o masă moleculară de 30 000—40 000.



Macromolecula este dispusă sub forma unui arc de sîrmă de oțel înfășurată pe o vergea, cu cîte 6 resturi de glucoză în fiecare spiră. În canalul format, cu diametrul de 5Å , pot pătrunde molecule străine, formîndu-se compuși de incluziune.

Amilopectina este formată din 6 000—36 000 resturi de glucoză și are o structură ramificată. Pe lîngă legăturile 1-4-α-glicozidice sînt prezente și legături 1-6-α-glicozidice puse în evidență prin hidroliza amilopectinei prin care se formează pe lîngă maltoză și izomaltoză (6-α-*D*-glucopiranozil-*D*-glucopiranoză).



18.5.2.3. **Proprietăți fizice**

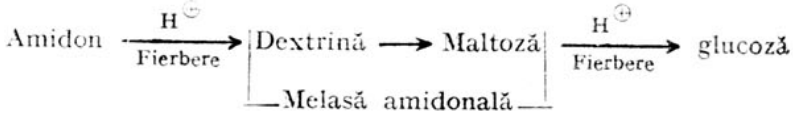
Amidonul este o pulbere albă, amorfă, insolubilă în apă rece. (Produsul comercial solubil este obținut prin degradarea parțială a amidonului nativ). În apă caldă (circa 90°C), granulele de amidon se umflă, datorită îmbibării, și la un moment dat se sparg formînd o soluție lipicioasă și vîscoasă, care prin răcire la o anumită temperatură (ce depinde de natura plantei din care provine amidonul) se transformă într-un gel numit *cocă*.

Soluțiile de amidon sînt dextrogire.

18.5.2.4. Proprietăți chimice

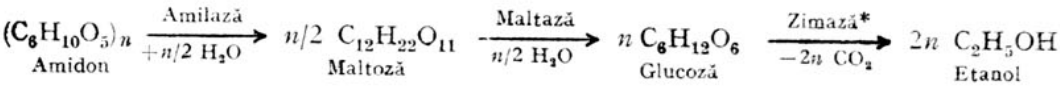
Cu iodul, amidonul dă la rece, o coloraţie albastră, care dispare la cald şi reapare la rece. Coloraţia este datorată mai ales amilozei care dă cu iodul o coloraţie albastră intensă, în urma formării unui compus de incluziune prin pătrunderea iodului în spaţiul din interiorul spirelor macromoleculelor. Amilopectina dă o coloraţie slabă violaceu-purpuriu.

Prin hidroliză acidă, la încălzire, amidonul poate trece cantitativ în α-*D*-glucoză. Reacţia poate fi realizată şi numai parţial pînă la dextrină şi maltoză.



Dextrina cuprinde polizaharide cu mase moleculare mai mici decît ale amidonului. Amestecul de dextrină şi maltoză numit melasă amidonală este folosit (sub forma unui sirop) la prepararea prăjiturilor.

Prin hidroliză enzimatică amidonul trece în maltoză şi apoi în glucoză. Şi hidroliza enzimatică poate fi oprită la dextrină.



Amidonul din cereale sau cartofi este transformat într-o cocă, prin tratare cu vapori de apă sub presiune. La coca răcită (la 60°C) se adaugă *malţ* (boabe de orz încolţite), care conţine amilază şi care transformă (în 5 ore) amidonul în maltoză. Aceasta poate fi transformată în glucoză şi apoi în alcool prin adăugare de drojdie de bere care conţine enzimele: maltază şi zimază.

Hidroliza enzimatică a amidonului la maltoză şi glucoză denumită *zaharificare*, are importanţă în digestie, deoarece prin ea amidonul se transformă în glucoză, care poate trece în sînge unde suferă transformările biochimice ce stau la baza metabolismului glucidelor.

Amidonul este utilizat în tehnica farmaceutică ca excipient diluant, absorbant, aglutinant sau dezagregant şi la prepararea unor pulberi. În cantităţi mari este folosit ca materie primă pentru obţinerea alcoolului etilic, butilic sau a acidului lactic, prin fermentaţie şi la obţinerea dextrinei (utilizată la finisarea ţesăturilor, la prepararea cleiurilor vegetale etc.).

Fermentaţia alcoolică

O deosebită importanţă practică are fermentaţia hidraţilor de carbon în scopul obţinerii de etanol. În acest scop, materiile prime amidonoase, zaharoase sau celulozice, melasa sau leşiile sulfitice, care rezultă ca deşeuri în

* Zimaza este alcătuită din peste 10 enzime care catalizează reacţiile intermediare de degradare a glucozei, pînă la alcool şi dioxid de carbon.

industria zahărului și a celulozei, sînt prelucrate în diferite moduri pentru eliberarea sau producerea de zaharuri simple (fig. 65). Acestea sub formă

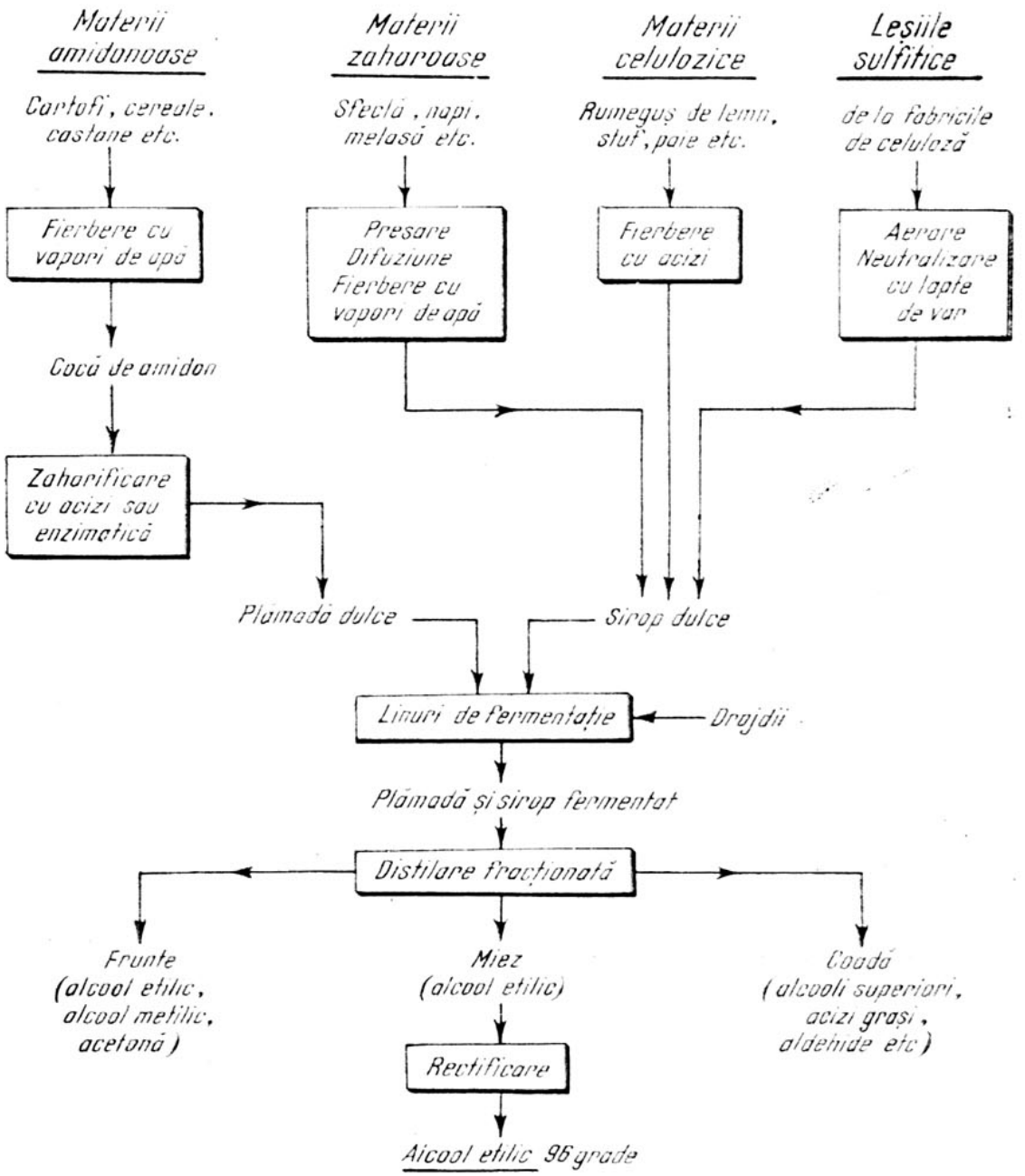
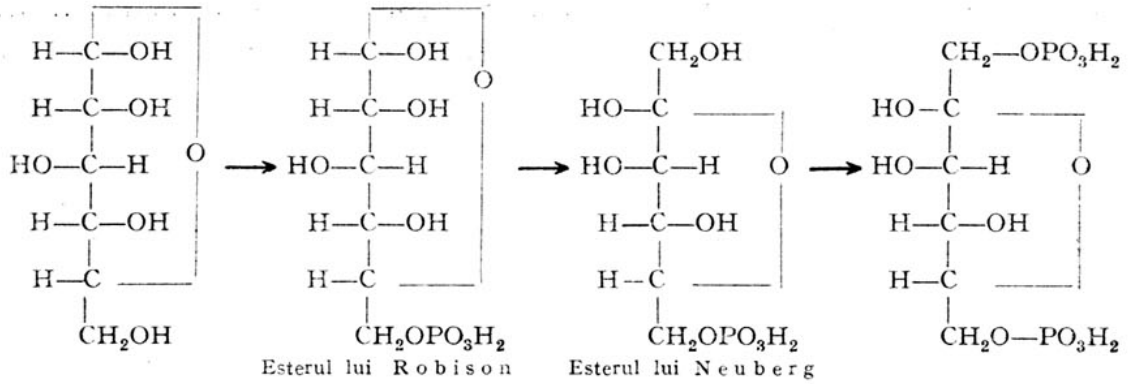


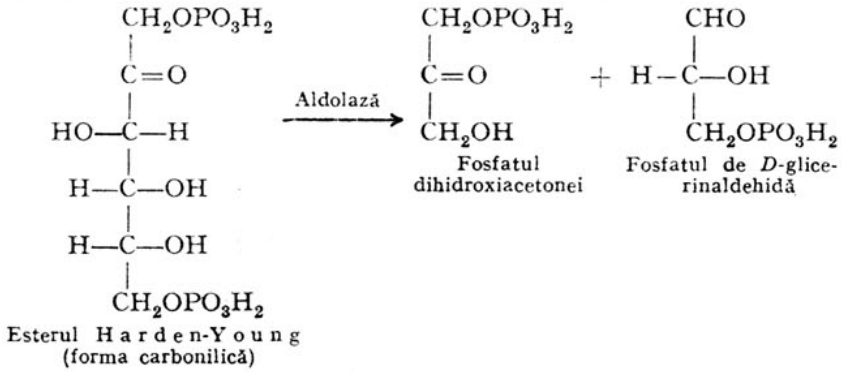
Fig. 65. **Fazele** proceselor tehnologice de obținere a alcoolului etilic prin fermentație.

de sirop dulce sau plămadă sînt trecute în vase de fermentație numite *linuri* în care se însămînțează cu drojdie de bere ce conține microorganismele microscopice *Saccharomyces cerevisiae.*

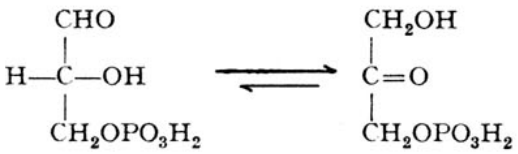
Microorganismele produc zimaza care s-a dovedit a fi un amestec de 10 enzime ce catalizează reacțiile intermediare de degradare a zaharozei sau glucozei pînă la etanol și dioxid de carbon. Astfel, unele enzime determină esterificarea glucozei cu acid fosforic. Se formează întîi 6-fosfat de *D*-glucopiranoză, care trece în 6-fosfat de *D*-fructofuranoză, iar acesta în 1,6-difosfat de *D*-fructofuranoză.



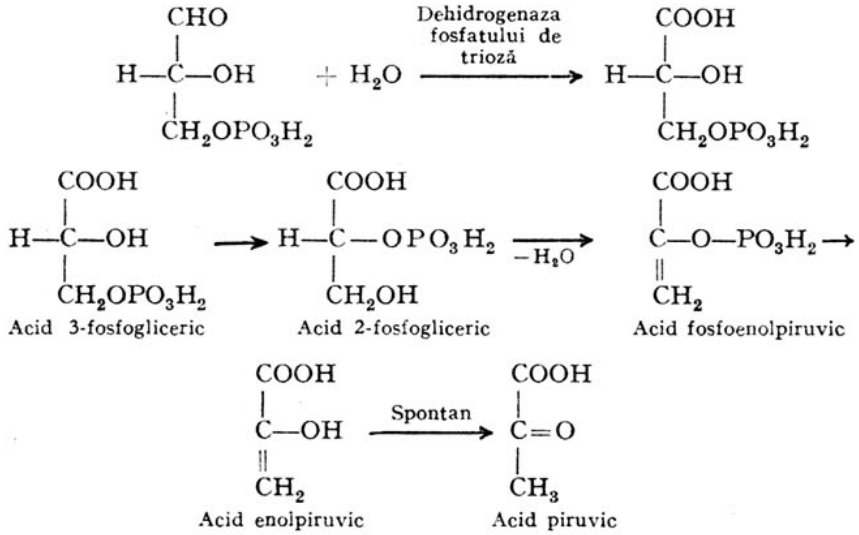
Sub acțiunea enzimei numită *aldolază* are loc, ruperea moleculei de 1,6-difosfat de fructofuranoză cu formarea esterilor fosforici a două trioze:



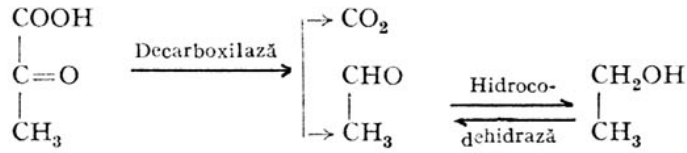
Fosfatul dihidroxiacetonei suferă epimerizarea enzimatică (sub influența *izomerazei fosfaților de trioze*):



Fosfatul glicerinaldehidei sub acțiunea enzimei *dehidrogenaza fosfatului de trioză* se oxidează la acid *D*-3-fosfogliceric, care suferă o serie de transformări enzimatice pînă la acid piruvic:



Acidul piruvic sub acțiunea enzimei numită *decarboxilază*, pierde un atom de carbon sub formă de dioxid de carbon trecînd în aldehida acetică. Aceasta este hidrogenată la alcool cu hidrogen cedat de o coenzimă *(hidrocodehidraza)* care-l fixase la formarea acidului *D*-3-fosfogliceric.



La fermentația alcoolică pe lîngă alcool etilic și dioxid de carbon rezultă și cantități mici de produși secundari ca glicerină, aldehidă acetică, acid acetic, acetonă, alcooli superiori etc. în funcție de condițiile de lucru și de felul speciilor de drojdii folosite. De exemplu, prin adăugarea sulfitului de sodiu în mediul de fermentație, cantitatea de glicerină crește de la 3% la 20% fapt ce permite obținerea industrială a glicerinei.

Produsele de fermentație sînt supuse unei distilări fracționate, cînd rezultă o *frunte*, un *miez* ce conține alcoolul etilic și o *coadă* (fig. 65).

Prin reactificarea miezului se obține alcool etilic de 96% (azeotrop).

18.5.3. Glicogenul

Glicogenul este un polizaharid ce se găsește ca substanță de rezervă în ficat, mușchi și alte țesuturi.

Structura chimică este asemănătoare amilopectinei cu deosebirea că macromoleculele sînt mai puternic ramificate, fapt pus în evidență prin metilarea maximă ce conduce în urma hidrolizei la 9% tetrametilglucoză. Aceasta corespunde unor catene de 12 resturi de glucoză, mai mici decît în amilopectină.

Masa moleculară pentru glicogenul din mușchi este de 1 000 000, pentru cel din ficat de 500 000. Totuși, glicogenul este solubil în apă caldă. Asemănarea structurii sale cu a amilopectinei a făcut ca glicogenul să fie numit și *amidon animal*.

Celulele hepatice transformă glucoza în glicogen și tot în ficat glicogenul poate fi hidrolizat enzimatic (cînd organismul are nevoie) pînă la glucoză, care este transportată de sînge în mușchi și alte organe.

18.5.4. Dextranul

Dextranul este un polizaharid care se obține prin acțiunea unor bacterii asupra (+)zaharozei. Prin hidroliză acidă conduce numai la *D*-(+)-glucoză. Se folosește ca înlocuitor al plasmei sîngelui în transfuzii.

19

COMPUȘI HETEROCICLICI AROMATICI

Compușii în care toți atomii din ciclu (frecvent de carbon) sînt identici se numesc *aliciclici* sau *homociclici*, iar cei în al căror ciclu sînt cel puțin două specii de atomi se numesc *heterociclici*.

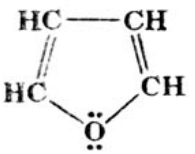
Compușii heterociclici care conțin pe lîngă carbon, și azot, oxigen sau sulf, ca *heteroatomi*, sînt mai bine studiați decît cei care conțin și fosfor, bor, staniu sau siliciu.

Unii compuși heterociclici saturați, întîlniți în capitolele anterioare, ca oxidul de etenă, tetrahidrofuranul, dioxanul, lactonele și lactamele, pirolidina, piperidina și piperazina au proprietăți apropiate de ale compușilor analogi aciclici. La compușii heterociclici saturați apar proprietăți legate de tensiunea în ciclu și conformația lor.

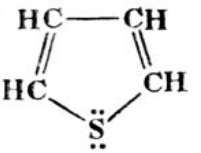
Importanță pentru funcțiunile fiziologice din plante și animale au compușii heteroaromatici.

19.1. STRUCTURĂ

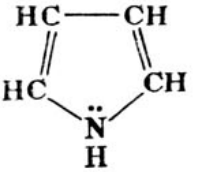
Heterociclurile cu caracter aromatic sînt formate din 5 sau 6 atomi de carbon:



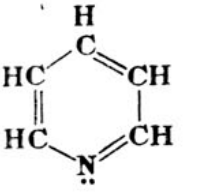
Furan (oxol)



Tiofen (tiol)



Pirol (azol)

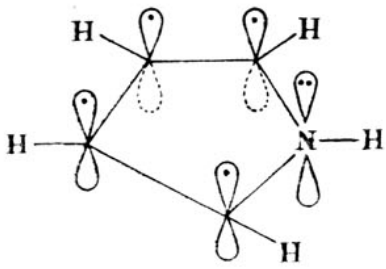


Piridină (azină)

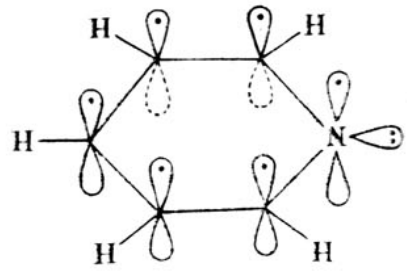
Cu ajutorul difracției de raze X s-a arătat că în aceste molecule toți atomii sînt coplanari.

În heterociclurile cu cinci atomi, heteroatomul furnizează o pereche de electroni (p), care împreună cu electronii π ai celor două duble legături formează un sistem de 6 electroni, care satisface regula lui H ü c k e l, alcătuind un orbital molecular extins, cu caracter aromatic.

Piridina se aseamănă cu benzenul. Perechea de electroni neparticipanți ai azotului se află într-un orbital cu hibridizare aproximativă sp^2.



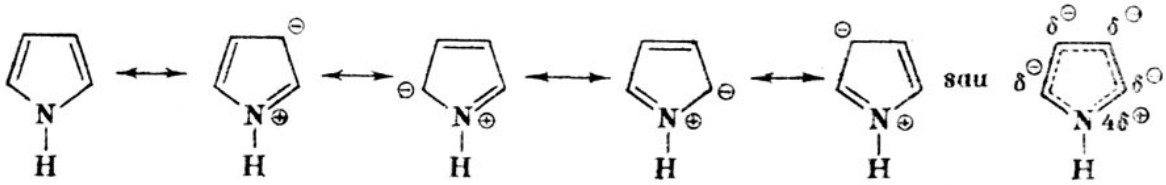
Pirol



Piridină

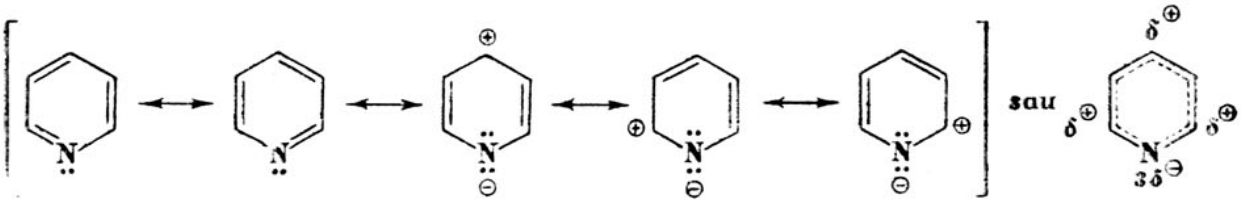
Caracterul aromatic este demonstrat de proprietățile chimice ale heterociclurilor și de energia lor de stabilizare calculată din valorile căldurilor de ardere, experimentale și teoretice, care sînt pentru furan, pirol, tiofen și piridină respectiv de 22, 24, 28 și 36 kcal/mol, destul de mari, dar mai mici decît cea corespunzătoare benzenului (38 kcal/mol).

Pentru compușii heterociclici pirol, furan și tiofen poate fi scrisă o singură formulă K e k u l é, dar se pot scrie patru formule cu structuri limită, bipolare în care este redată o pozitivare a heteroatomului. Într-adevăr electronii de la azot din pirol sînt deplasați spre ciclu.



Momentele de dipol ale acestor heterocicluri au valori care indică existența structurilor dipolare.

Structura piridinei poate fi reprezentată ca un hibrid al structurilor:



în care electronii sînt deplasați din ciclu spre atomul de azot. Aceasta corespunde faptului că nucleul piridinei tinde să reacționeze cu *bazele* L e w i s și mai puțin cu *acizii* L e w i s în timp ce nucleul pirolic este reactiv față de *acizii* L e w i s și nu reacționează cu *bazele* L e w i s.

19.2. NOMENCLATURĂ

Majoritatea compușilor heterociclici au nume speciale. Denumirea lor se poate obține și folosind regulile adoptate de IUPAC. Aplicarea acestor reguli este ușoară la compușii monociclici dar devine complicată pentru compușii policiclici.

1) Numărul de atomi din ciclu 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 sau 10, este marcat printr-un sufix, respectiv *ir, et, ol, in, ep, oc, on, or.*

2) Felul heteroatomului este indicat prin prefixul *oxa, tia, aza,* respectiv pentru oxigen, sulf și azot. Pentru doi heteroatomi, aceeași, se folosesc prefixele corespunzătoare *dioxa, ditia, diaza.* Dacă heterociclul cuprinde doi sau mai mulți heteroatomi, ei se menționează în ordinea oxigen, sulf, azot folosind prefixe ca *oxaza* și *tiaza.*

3) Gradul de nesaturare se specifică obișnuit în sufix ca în exemplele de heterociclii cu 5 și 6 atomi din tabelă.

4) Numerotarea atomilor din ciclu se face începînd cu heteroatomul în sensul în care al doilea heteroatom sau un substituent să aibă numărul cel mai mic. Cînd sînt prezenți doi sau mai mulți heteroatomi, numerotarea se începe cu oxigenul înaintea sulfului și cu sulful înaintea azotului.

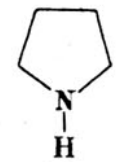
Nomenclatura heterociclurilor cu *5* și *6* atomi; sufixe

Nr. de atomi	*Cicluri fără azot*		*Cicluri cu azot*	
	Nesaturate *	*Saturate*	*Nesaturate*	*Saturate*
5	ol	olan	ol	olidină
6	in(ă)	an	in(ă)	**

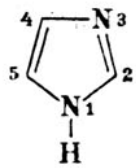
Exemple de nomenclatură a compușilor heterociclici nesaturați (cu caracter aromatic) au fost date la pagina 476. Aplicarea regulilor de nomenclatură este completată cu exemplele următoare:

Tetrahidrofuran (oxolan)

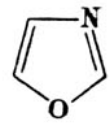
Tetrahidrotiofen (tiolan)



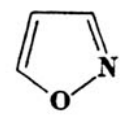
Pirolidină (azolidină)



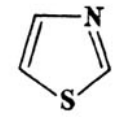
Imidazol (1,3-diazol)



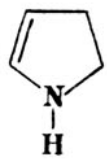
Oxazol (1,3-oxazol)



Izooxazol (1,2-oxazol)

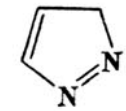


1,3-Tiazol



2,3-Dihidropirol (2,3-dihidrazol)

2,5-Dihidrofuran (2,5-dihidroxol)

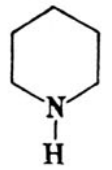


3H-Pirazol (3H-1,2-diazol)

* Corespunzătoare numărului maxim de duble legături.

** Se adaugă prefixul perhidro la rădăcină și sufixul corespunzător compusului nesaturat.

La heterociclurile parțial nesaturate, se indică poziția saturării prin simbolul H și numărul atomului, la care se adaugă denumirea compusului nesaturat corespunzător.



Piperidină (perhidroazină)

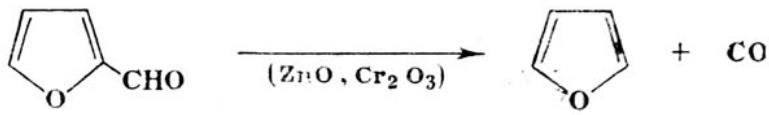
Piridazină (1,2-diazină)

19.3. COMPUȘI HETEROCICLICI PENTAATOMICI CU UN HETEROATOM

19.3.1. Grupa furanului

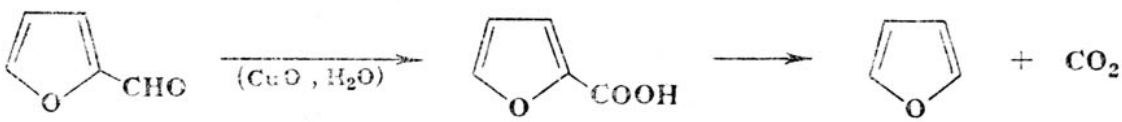
Cicluri furanice se întîlnesc la hidrații de carbon (pag.). Furanul se găsește în cantități mici în fracția ușoară a gudroanelor rezultate la distilarea uscată a lemnului.

Metode de obținere. *1) Pornind de la furfurol prin decarbonilare catalitică* (în prezență de cromat de zinc) la 400°C,

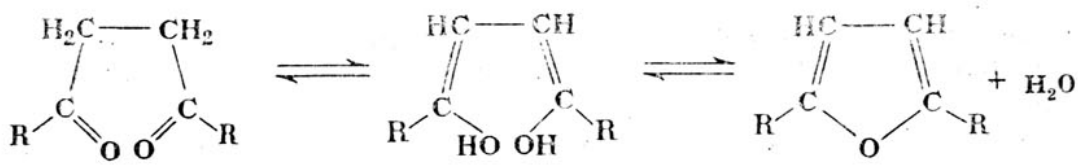


Furfurol

sau prin oxidare la acid piromucic și decarboxilarea acestuia prin distilare cu calce sodată.



2) Prin încălzirea 1,4-dicetonelor cu clorură de zinc sau pentaoxid de fosfor se obțin derivați alchilați ai furanului. Se formează intermediar structuri enolice care se deshidratează:

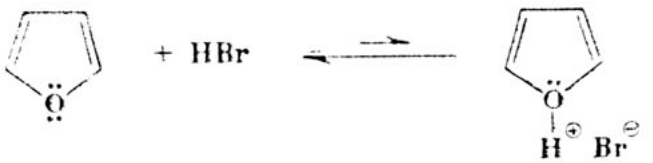


3) Prin tratarea materialelor care conțin pentozani (coceni, coji de semințe de floarea-soarelui etc.) *cu acid sulfuric* diluat la încălzire se formează în urma hidrolizei pînă la pentoze și a deshidratării acestora, furfurol (pag. 453).

Proprietăți fizice. Furanul este un lichid (*T.f.* 31°C), incolor, cu miros slab de cloroform, insolubil în apă dar solubil în solvenți organici.

Proprietăți chimice. Furanul nu are caracter acid întrucît nu reacționează cu bazele obișnuite. El formează însă săruri cu compuși cu caracter bazic ca fenilsodiul:

Caracterul său bazic nu poate fi apreciat riguros întrucît polimerizează în soluții acide, trecînd intr-un polimer amorf.

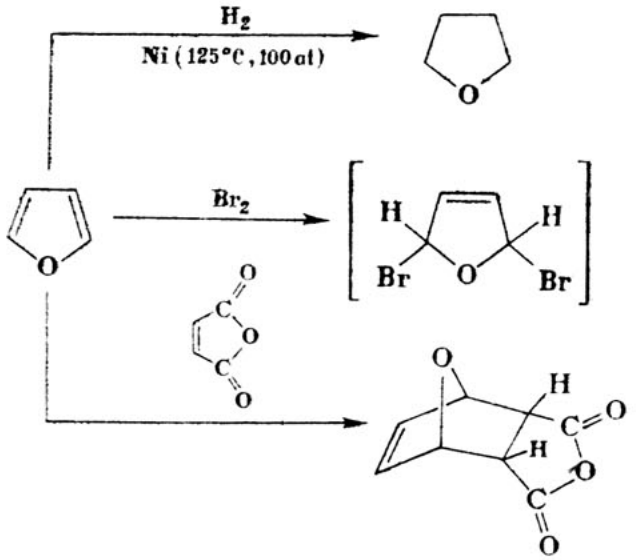


Bazicitatea este însă redusă datorită blocării electronilor neparticipanți ai atomilor de oxigen printr-un efect de conjugare.

Reacții de adiție. Ca și alți compuși aromatici furanul se poate hidrogena catalitic (pe nichel) cu formarea tetrahidrofuranului (oxolanului)*.

Bromul este adiționat în pozițiile 1,4 cu formare de 2,5-dibromdihidrofuran, produs instabil care nu poate fi izolat.

Cu filodienele dă reacții D i e l s - A l d e r (sinteze dien pag. 116).



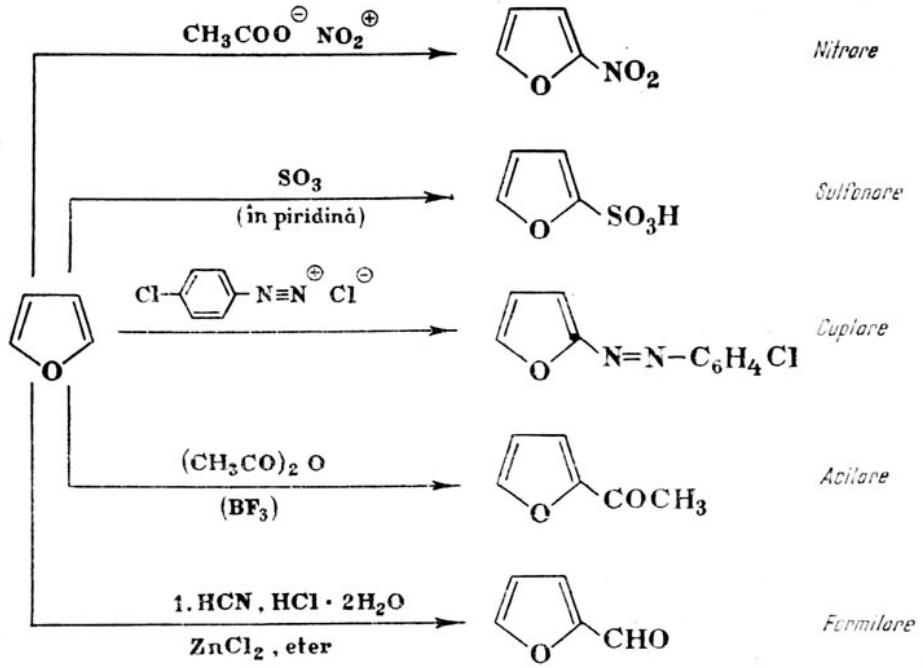
Reacții de substituție electrofilă. Furanul și pirolul au o reactivitate ridicată, comparabilă cu a fenolilor și a aminelor aromatice, față de reactanții electrofili.

Substituția electrofilă are loc la furan, tiofen și pirol în poziția 2 și poate avea loc în poziția 3 cînd poziția 2 este ocupată.

---

* Lichid incolor (*T.f.* 65—66°C), miscibil cu apa și cu compușii organici, folosit ca solvent Este cel mai bun solvent pentru policlorura de vinil.

Furanul este mai reactiv decît pirolul, fapt ce se poate constata la clorurare sau bromurare, cînd în cazul furanului se produce o reacție violentă, provocată de formarea de acid halogenat.

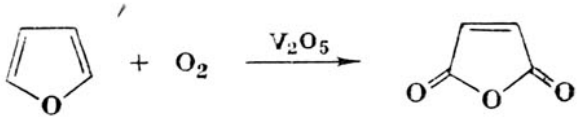


Reacțiile de nitrare și sulfonare nu se desfășoară în mediu acid pentru că acizii provoacă polimerizarea furanului. Nitrarea se realizează cu ajutorul unui amestec de anhidridă acetică și acid azotic.

Reacția de formilare, numită *reacția* G a t t e r m a n n, are loc la compuși aromatici reactivi, ca fenoli sau unele hidrocarburi și folosește ca reactanți acidul cianhidric și acidul clorhidric în prezența clorurii de zinc sau de aluminiu, catalizatori, produșii de reacție hidrolizînd la aldehide.

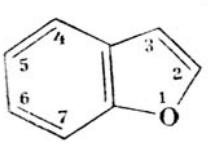
Alchilarea furanului în prezența catalizatorilor F r i e d e l - C r a f t s nu reușește din cauza tendinței de rezinificare atît a furanului cît și a produșilor de reacție.

Oxidarea furanului se poate realiza cu aer la 320°C în prezența pentaoxidului de vanadiu, cînd rezultă anhidridă maleică.



Derivați ai furanului cu inele condensate

Benzofuranul sau **cumarona** se formează în timpul cocsificării cărbunilor și se izolează din fracția de gudroane, care distilă în jurul temperaturii de 170°C, ce cuprinde și metilcumarone și inden.



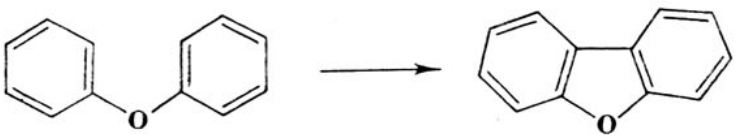
Cumarona este un lichid uleios (*T.f.* 173°C), incolor, stabil la acțiunea alcalilor, dar care în mediu acid polimerizează.

Industrial, rășinile de cumaronă, folosite ca lacuri, se obțin prin tratarea fracției de gudroane, care o conține, cu

acid sulfuric cînd polimerizează împreună cumarona, metilcumaronele și indenul.

Prin hidrogenare adiționează doi atomi de hidrogen trecînd în dihidrocumaronă (*cumaran*). Dă compuși de substituție în poziția 2.

Dibenzofuranul sau **difenilenoxidul** este un compus cristalin (*T.t.* 31°C), care neavînd duble legături este foarte stabil. Se poate obține prin piroliza difenileterului:



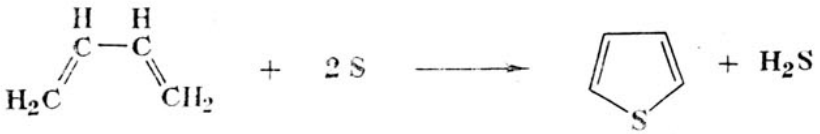
Difeniloxid *Difenilenoxid*

19.3.2. Grupa tiofenului

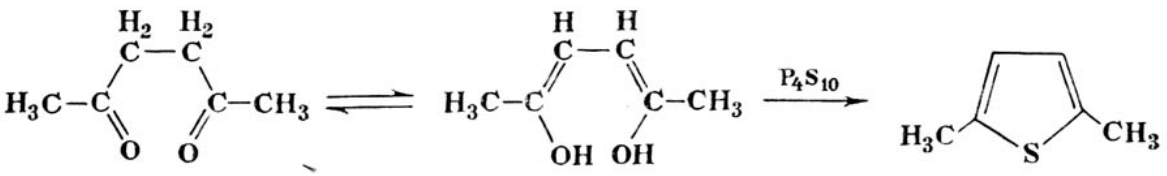
Tiofenul însoțește benzenul din gudroanele de la distilarea uscată a cărbunilor în proporție de pînă la 5% datorită temperaturii sale de fierbere, 84,1°C, apropiată de a benzenului (80,1°C). Similar, metiltiofenii sau tiotolenii însoțesc toluenul.

Metode de obținere

Tiofenul rezultă la tratarea *n*-butanului, *n*-butenelor sau butadienei cu vapori de sulf la circa 700°C:



O metodă care permite și obținerea de derivați ai tiofenului pornește de la compuși 1,4-dicarbonilici și tri- sau pentasulfură de fosfor.



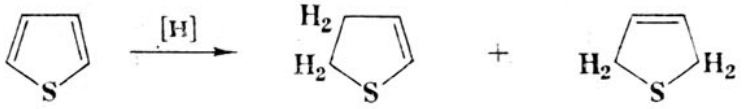
2,5-Dimetiltiofen

Proprietăți

Tiofenul este un lichid incolor, insolubil în apă, cu miros de benzen (*T.f.* 84°C, *T.t.* — 38°, 3°C).

Are un caracter nesaturat mai puțin pronunțat și un caracter aromatic mai accentuat decît furanul (energie de stabilizare mai mare) datorită fap-

tului că sulful fiind mai puțin electronegativ reține mai slab electronii neparticipanți. Totuși suferă reacția de adiție a hidrogenului. Cu sodiu metalic și metanol în amoniac lichid, reacția se oprește la dihidroderivați.

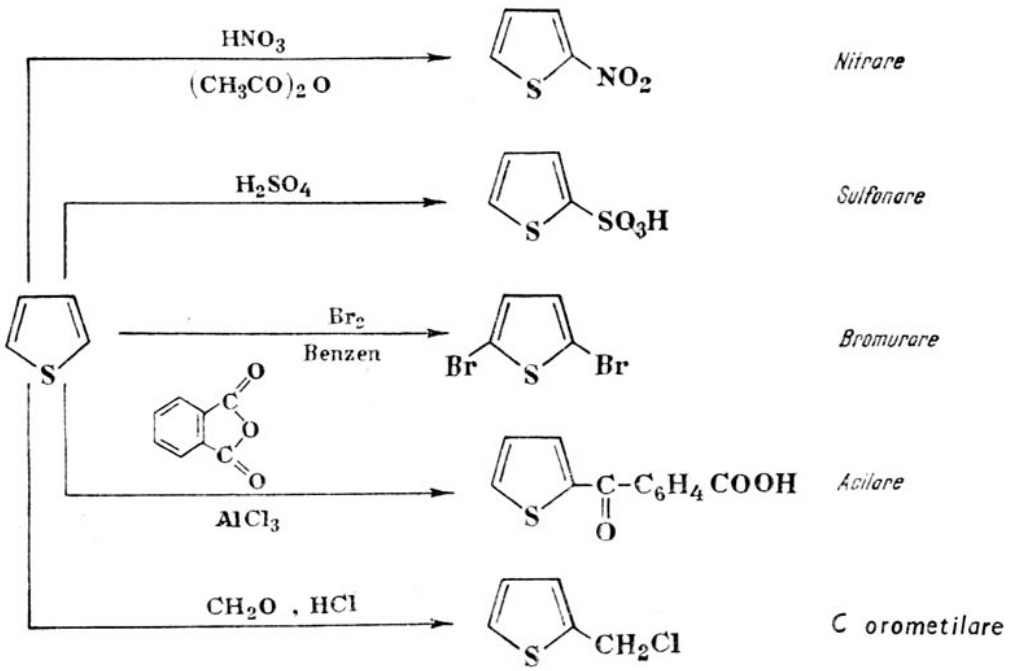


Hidrogenarea catalitică (în prezență de paladiu) transformă tiofenul în tetrahidrotiofen (tiolan).

În condițiile reacțiilor de substituție electrofilă tiofenul este mai puțin sensibil decît furanul sau pirolul și de aceea poate fi sulfonat sau nitrat în medii acide. Nitrarea se poate realiza folosind acid azotic fumans în anhidridă acetică, ca solvent.

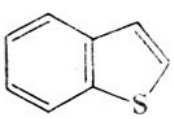
Reacția de sulfonare decurge mai ușor decît la benzen și de aceea se poate purifica benzenul de tiofen prin sulfonare.

Clorurarea tiofenului conduce la un amestec de compuși polisubstituiți. Prin bromurare și iodurare, se pot obține: 2-bromtiofen, 2,5-dibromtiofen și 2-iodtiofen.



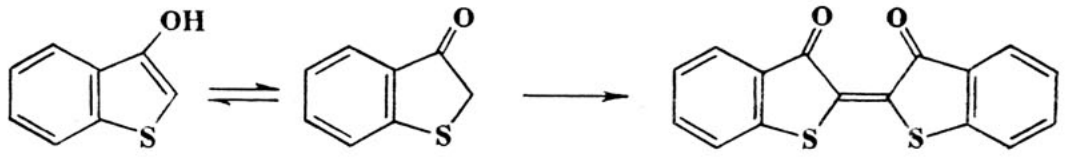
Derivați ai tiofenului cu inele condensate

Benzotiofenul sau **tionaftenul** este un produs de sinteză cu proprietăți asemănătoare cu ale naftalinei (*T.t.* 31°C, *T.f.* 221°C) fără utilizări.



Un derivat al benzotiofenului, 3-hidroxibenzotiofenul, sau *tioindoxilul*, care există în două forme tautomere, este folosit la obținerea de coloranți. El se condensează cu aldehidele la grupa metilenică activă (cu eliminare de apă) dînd compuși

colorați sau se poate oxida cu sulf, prin încălzire în prezența hidroxidului de sodiu cînd rezultă un colorant roșu (de cadă), numit *tioindigo*.



Tioindoxil *Tioindigo*

19.3.3. Grupa pirolului

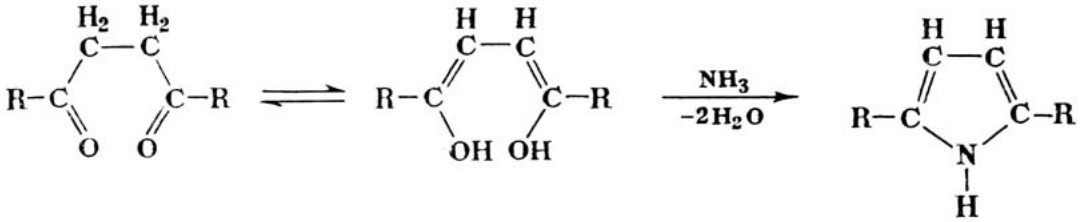
Pirolul se găsește în cantități mici în gudroanele rezultate la pirogenarea cărbunilor și în cantități mai mari în produsele de pirogenare a unor materiale bogate în proteine ca oasele și coarnele.

În natură se găsesc compuși în structura cărora intră nucleul pirolic (ca hemoglobina și clorofila) sau nucleul pirolidinic (în aminoacizi și alcaloizi).

Metode de obținere

1) Prin acțiunea amoniacului asupra furanului la 450° în prezența oxidului de aluminiu catalizator:

2) Prin încălzirea compușilor 1,4-dicarbonilici cu amoniac sau cu amine primare cînd rezultă derivați ai pirolului:

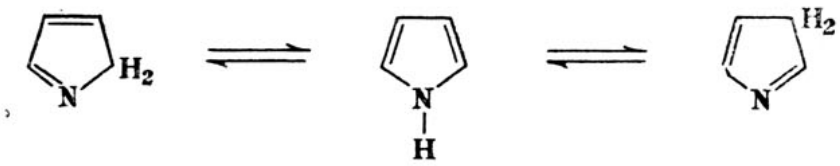


Proprietăți

Pirolul proaspăt distilat este un lichid (*T.f.* 130°C) incolor, cu miros de cloroform, care în contact cu aerul și lumina se colorează în roșu-brun iar în timp îndelungat polimerizează.

În unii derivați substituiți ai pirolului sau cu nuclee condensate, nucleele pirolice apar în forme izomere, piroleninice care ar corespunde unor forme

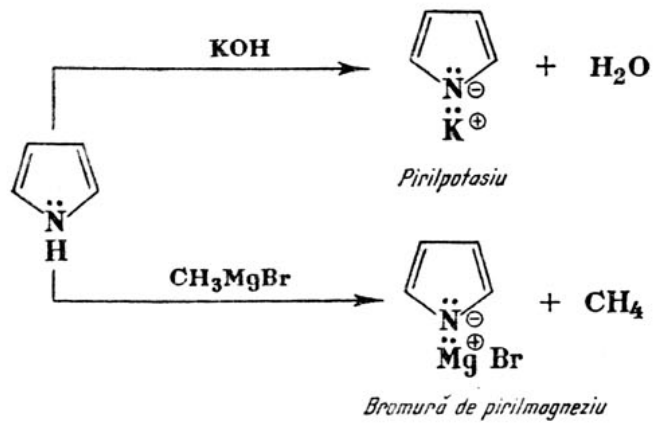
tautomere, ca cele de mai jos, dar care nu s-au putut pune în evidență la pirol.



α-Pirolenină *β-Pirolenină*

1) Pirolul are proprietăți slab bazice, reacționează cu acizii, dar caracterul bazic nu poate fi apreciat datorită faptului că polimerizează (ca și furanul) în soluții acide.

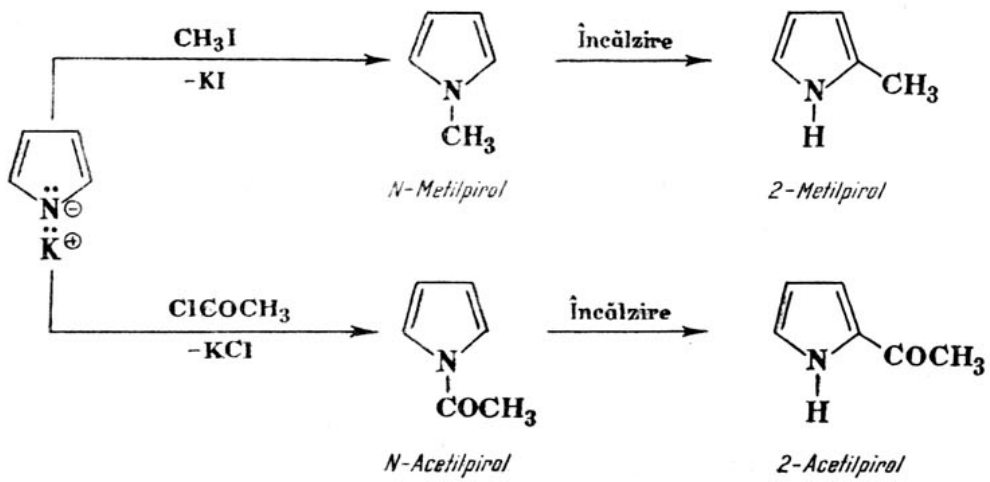
2) Pirolul se comportă ca un acid formînd săruri cu metalele alcaline (prin tratare de exemplu cu potasiu sau chiar cu hidroxid de potasiu) asemănător cu fenolii. De asemenea, reacționează cu reactivii Grignard:



Pirilpotasiu

Bromură de pirilmagneziu

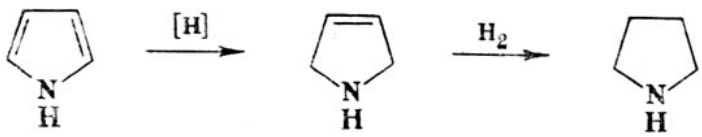
Pirilpotasiul sau pirolatul de potasiu reacționează cu halogenuri de alchil sau cu cloruri ale acizilor cu formarea de derivați ai pirolului substituiți la azot.



N-Metilpirol *2-Metilpirol*

N-Acetilpirol *2-Acetilpirol*

3) Adiția hidrogenului depinde de condițiile de lucru. Prin tratare cu pulbere de zinc și acid acetic pirolul trece într-un dihidroderivat, *3-pirolina*, iar prin hidrogenare cu hidrogen molecular la 200°C în prezență de platină trece în *tetrahidropirol (pirolidină)*.

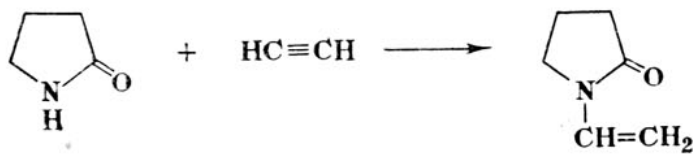


3-Pirolină *Pirolidină*

Pirolina și pirolidina au proprietățile aminelor secundare alifatice.

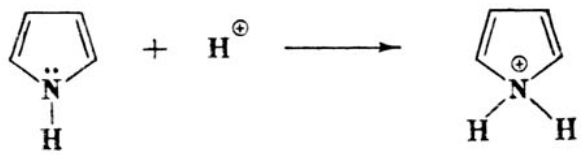
Prolina, acidul 2-pirolidincarboxilic și **hidroxiprolina, acidul 4-hidroxi-pirolidincarboxilic** sînt aminoacizi, derivați ai pirolidinei, care intră în compoziția proteinelor.

Prin tratarea 2-pirolidonei (cetonă derivată de la pirolidină) cu acetilenă, în prezența alcalilor catalizatori, la presiune și temperatură ridicate, rezultă N-vinilpirolidonă, monomer folosit la obținerea de polimeri cu mase moleculare mici utilizați ca înlocuitori ai plasmei sanguine.



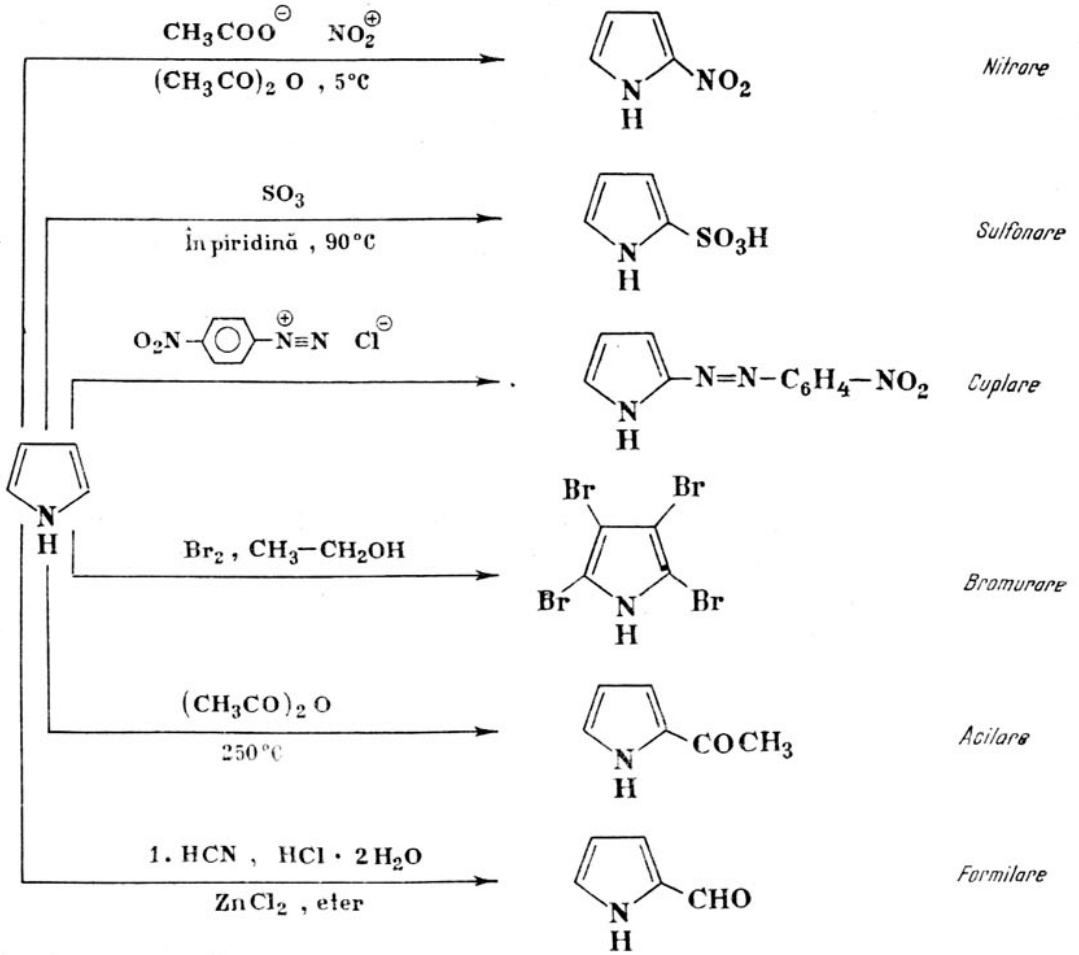
2-Pirolidonă *N-Vinilpirolidonă*

4) Reacțiile de substituție electrofilă. Nitrarea și sulfonarea pirolului, nu se efectuează în medii puternic acide pentru a evita reacțiile de polimerizare, întrucît pirolul este mai sensibil la acțiunea acizilor decît ceilalți compuși heterociclici pentaatomici. Avînd o singură pereche de electroni neparticipanți la heteroatom, prin protonare pierde scheletul aromatic.

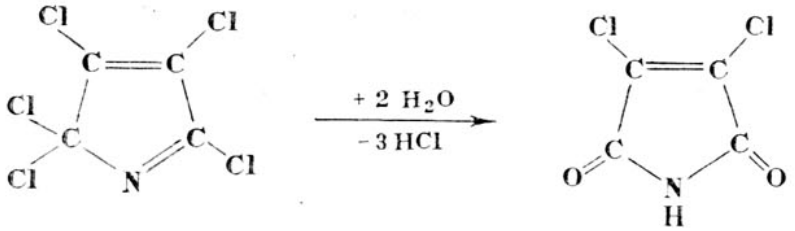


Pirolul este suficient de reactiv în reacțiile de halogenare și de acilare (F r i e d e l - C r a f t s), încît, spre deosebire de benzen, poate fi halogenat și acilat în absența catalizatorilor. Pirolul substituit cu grupe de atomi atră-

gătoare de electroni ca $—NO_2$ și —COOH, este mai puțin reactiv și pentru clorurarea și acilarea sa sînt necesari catalizatori.

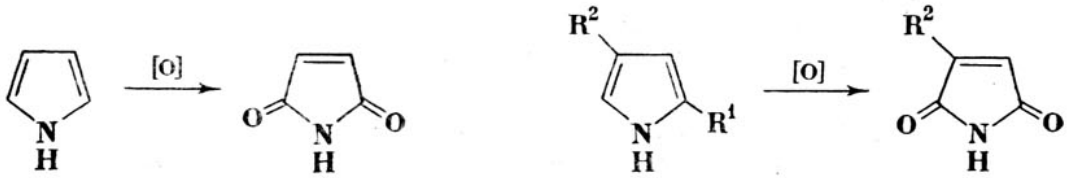


Pentru a modera reacția energică halogenarea se efectuează în soluții diluate (de eter, alcool, etc.). Ca produs final al clorurării se obține pentaclorpirolul, a cărui structură a fost demonstrată de trecerea sa prin hidroliză (la cald) în diclormaleinimidă.



Pentaclorpirol *Diclormaleinimidă*

5) Prin oxidare cu acid cromic, pirolul se transformă în maleinimidă. La oxidarea alchilpirolilor se păstrează numai substituenții din pozițiile 3 și 4.

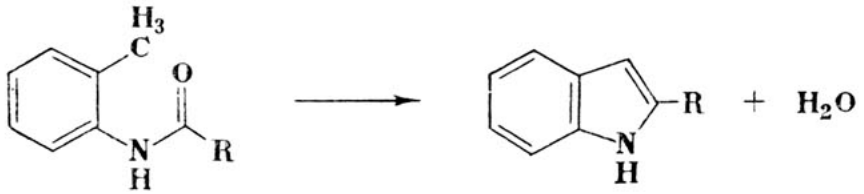


Derivați ai pirolului cu inele condensate

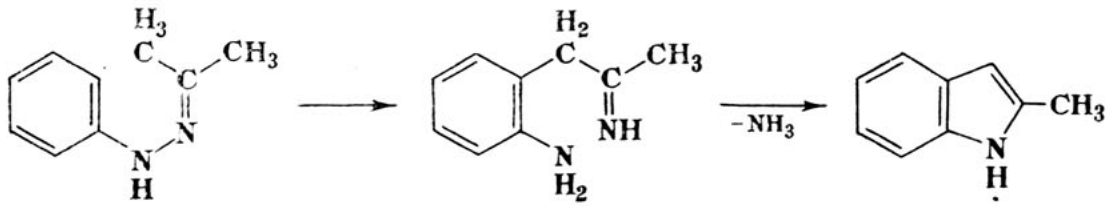
Benzopirolul sau **indolul** se găsește în proporție de 3—5% în fracția de gudroane, ce distilă între 220 și 260°C, rezultate la piroliza cărbunilor. În cantități mici este întîlnit în uleiuri eterice ca cel obținut din flori de portocal sau de iasomie.

Indolul se poate obține prin extracția din gudroane sau prin distilarea cu pulbere de zinc a oxindolului.

Derivații săi 2-alchilați se pot obține din derivații N-acilați ai *o*-toluidinei, prin încălzire la 370°C în prezența etoxidului de sodiu, în absența oxigenului.



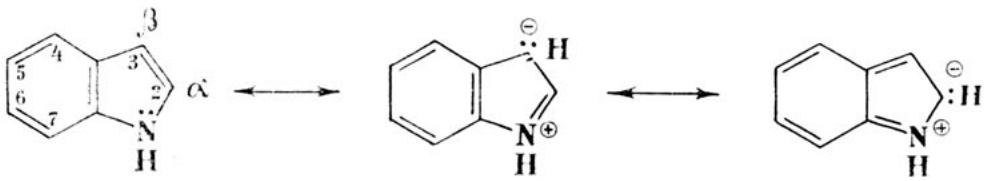
De asemenea se pot obține derivați alchilați ai indolului prin tratarea fenilhidrazonelor aldehidelor sau cetonelor, la 200°C, cu clorură de zinc. În mediu de acid polifosforic reacția decurge cu randamente mari și în condiții mai blînde (120°C):



Proprietăți. Indolul este un compus cristalin (*T. t.* 52,5°C), incolor, puțin solubil în apă. În stare pură are miros plăcut. Cînd este impur (conținînd scatol) are miros dezagreabil.

Asemănător cu pirolul, indolul are proprietăți slab bazice, dar formează și săruri de sodiu sau potasiu la azot. Este mai puțin sensibil față de acizii minerali, însă la încălzire polimerizează cu formare de rășini.

În *reacțiile de substituție*, spre deosebire de pirol, la indol atacul electrofil se produce în poziția 3, și numai dacă aceasta este ocupată, în poziția 2. Această comportare este explicată de existența unui efect de conjugare, ce se poate pune în evidență prin scrierea formulelor de structură bipolare:

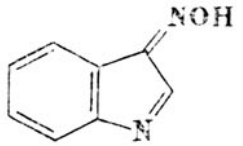


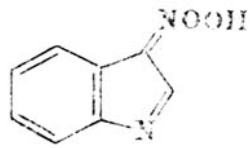
Desigur că structura în care se păstrează un nucleu aromatic (la care atacul electrofil se poate face în poziția 3) este mai stabilă decît structura în care nucleul aromatic este desființat (și atacul electrofil s-ar face în poziția 2).

Indolul dă *reacții de cuplare* cu compușii diazoici aromatici, similar cu pirolul (pag. 487).

Cu acidul azotos (sau nitrit de amil și etoxid de sodiu) și cu nitrat de etil și etoxid de sodiu, indolul dă reacții de condensare cu formarea respec-

tiv de 3-nitrozoindol și 3-nitroindol, cu structură *izonitrozo* și *acinitro* ce derivă de la forma indoleninică.



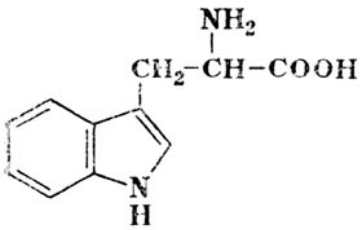


Prin oxidare indolul trece în indigo.

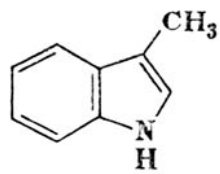
Indolul este folosit în parfumerie. Deși are miros neplăcut, în doze mici accentuează mirosul unor uleiuri eterice.

Sistemul de nuclee indolice este întîlnit în natură, în compuși ca triptofanul, care este un aminoacid, și în alcaloizi de interes terapeutic.

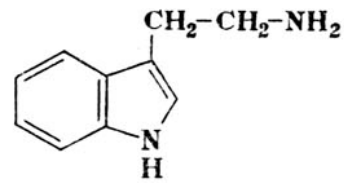
Triptofanul, acidul α-aminə-β-indolil-(3)-propionic sau indolil-(3)-alanina



Triptofan

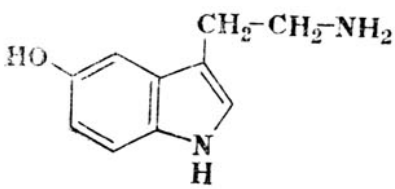


Scatol



Triptamină

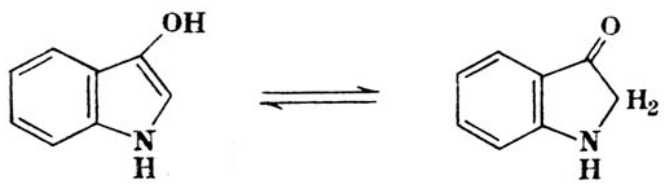
se găsește în cantități mici în aproape toate albuminele, din care s-a putut obține prin hidroliză enzimatică. În organism suferă reacții de degradare, ca dezaminare, decarboxilare și oxidare, în urma cărora trece în 3-metilindol (scatol), 3-(2-aminoetil)-indol, (triptamină) și indol.



Serotonina, 5-hidroxitriptamina, mult răspîndită în lumea vegetală și animală, are un rol important în activitatea sistemului nervos central. De asemenea, este un agent vasoconstrictor.

Hidroxi-derivații indolului, 2-hidroxiindolul sau **oxindolul** și **3-hidroxiindolul** sau **indoxilul** pot reacționa în cîte două forme tautomere, indolică și lactamică

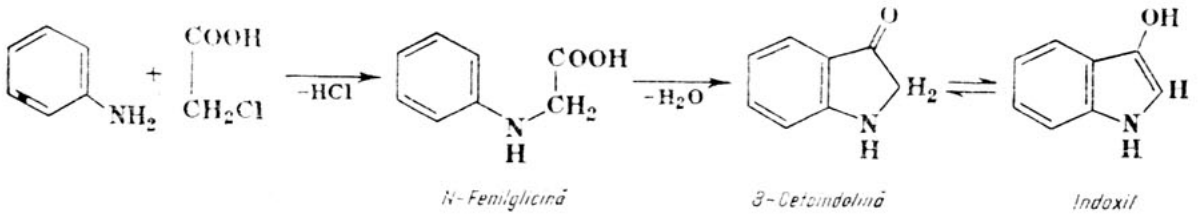
Oxindol



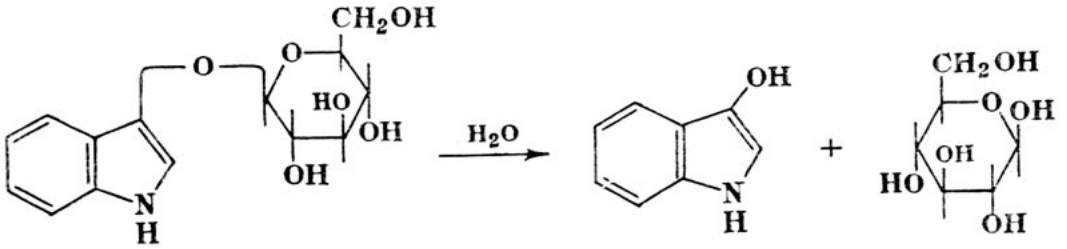
Indoxil

Forme indolice (enolice) *Forme lactamice (cetonice)*

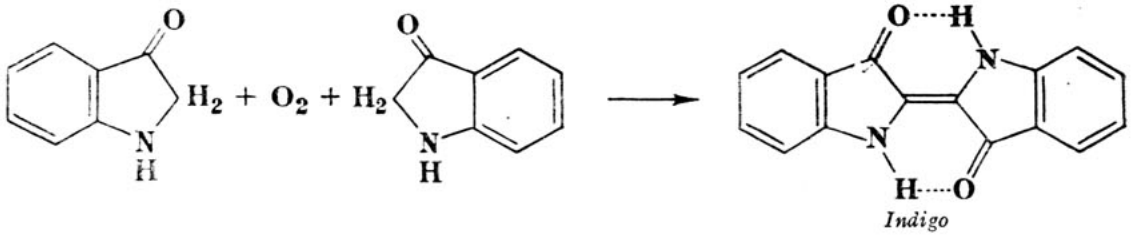
Indoxilul se poate sintetiza prin ciclizarea acidului N-fenilaminoacetic (N-fenilglicină) în prezența hidroxidului de sodiu și a amidurii de sodiu la 250°C. La rîndul său N-fenilglicina se obține din anilină și acid monocloracetic:



Indoxil se poate obține și prin hidroliza *indicanului*, un glicozid ce se extrage din plante ce aparțin genului *Indigofera tinctoria*.



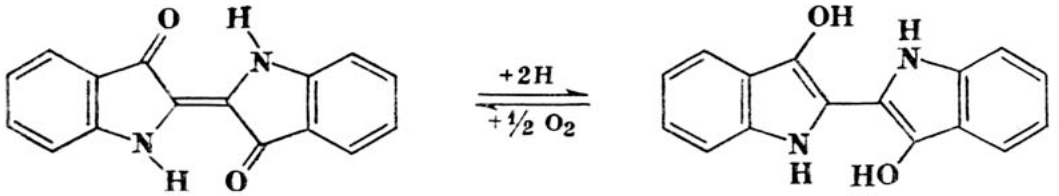
Indigoul se obține prin oxidarea indoxilului, care se realizează prin simplul contact cu aerul.



Prezența dublei legături între cele două nuclee indoxilice ar permite existența a doi izomeri *cis* și *trans*, dar este cunoscut numai izomerul *trans* datorită formării legăturilor de hidrogen intramoleculare.

Indigoul cristalizează (*T.t.* 390°C) sub formă de ace care au culoarea albastră cu reflexe arămii. În topitură sau vapori are culoarea roșie. Este insolubil în apă, alcool și eter și puțin solubil în cloroform și nitrobenzen la fierbere.

Prin reducerea indigoului (cu ditionit de sodiu în soluție alcalină) se obține *dihidroindigoul* sau *leucoindigoul*.



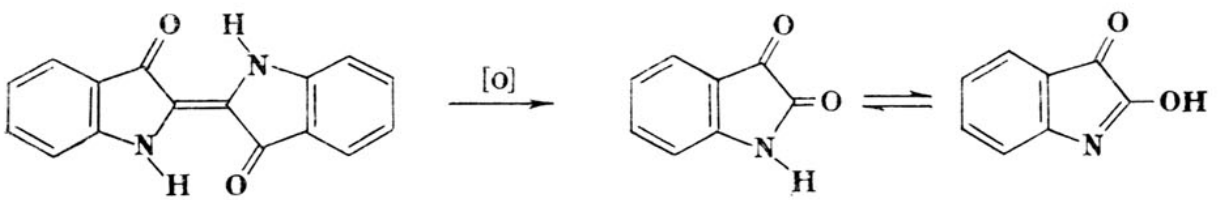
În condițiile reducerii datorită caracterului aromatic al ciclurilor de care sînt legate grupele hidroxil, se formează săruri de sodiu (ca la fenoli) solubile în apă.

Pentru colorarea fibrelor, acestea se impregnează cu soluție alcalină de leucoindigo după care se tratează cu o baie acidă, cînd se pune în libertate leucoindigoul (albul de indigo). Prin expunere la aer, fibrele astfel tratate, se colorează în albastru datorită oxidării leucoindigoului la indigo.

Prin sulfonarea indigoului (cu acid sulfuric concentrat) rezultă acidul indigo-5,5′-disulfonic, solubil în apă, de culoare albastră, folosit la vopsirea lînii.

Purpura antică (de culoare roșie), izolată de fenicieni din molusca *Murex brandaris*, este 6,6′-dibrom indigoul, ce se poate obține și prin bromurarea indigoului în nitrobenzen.

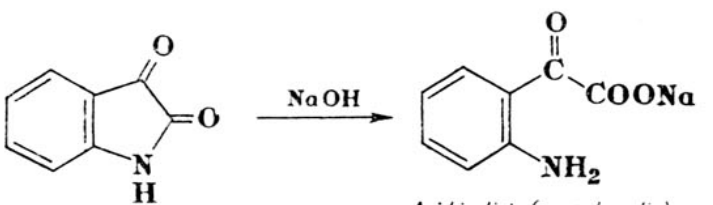
Prin oxidare cu acid azotic, indigoul se transformă în *isatină* care există ca și oxindolul în două forme tautomere, lactamă și lactimă.



Formă lactamă *Formă lactimă*

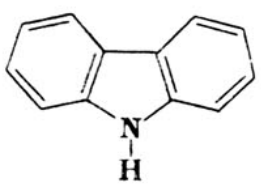
Isatina este o pulbere de culoare roșie insolubilă în apă.

Prin încălzire în mediu alcalin se deschide inelul lactamic cu formare de *acid isatinic*.



Acid isatinic (sare de sodiu)

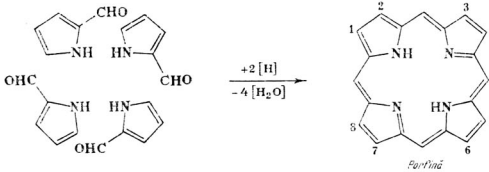
Carbazolul, dibenzopirolul, se găsește în uleiul de antracen obținut la distilarea gudroanelor provenite din pirogenarea cărbunilor



Compuși naturali cu nuclee pirolice

În natură există compuși în a căror structură se găsesc patru nuclee pirolice legate între ele în poziția 2 și 5 prin patru grupe metin (=C—). Cel mai simplu compus *porfina* nu a fost identificat în produșii naturali

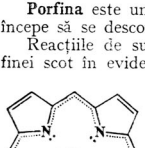
însă a fost obținut prin încălzirea α-pirolaldehidei cu acid formic ca deshidratant și donor de hidrogen (H. Fischer 1935).



Porfină

Porfina este un compus cristalin care nu se topește pînă la 360°C cînd începe să se descompună. Are o culoare roșie intensă.

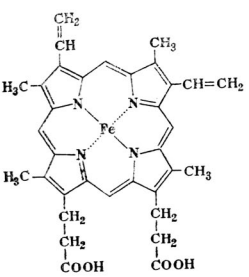
Reacțiile de substituție electrofilă (nitrare, sulfonare, alchilare) a porfinei scot în evidență caracterul său aromatic.



Studiul cu raze X a arătat că cele patru nuclee pirolice sînt echivalente și situate coplanar. Dublele legături din pozițiile β ale nucleelor pirolice avînd o lungime normală, de 1,34 Å, se consideră **că nu** participă la sistemul aromatic. Molecula porfinei **poate** fi reprezentată printr-un dianion și doi protoni care oscilează cu frecvență mare între cei patru atomi de azot, iar 18 electroni π, distribuiți la 16 atomi (din reprezentarea punctat), satisfăcînd regula lui Hückel $(4n + 2)$, asigură caracterul aromatic.

În natură se găsesc derivați ai porfinei numiți *porfirine*, în care nucleele pirolice sînt substituite cu radicali alchil sau alte grupe.

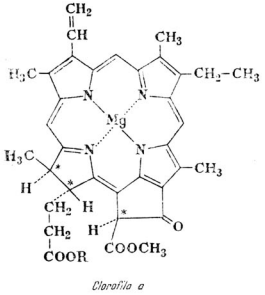
Porfina și porfirinele formează combinații complexe cu metale ca magneziul și fierul în care metalul este legat de cei patru atomi de azot. Prin acțiunea acizilor metalul poate fi scos din combinația complexă.



Hem

Hemoglobina, colorantul roșu al sîngelui (pag. 399), este constituită dintr-o componentă proteică *globina*, o cromoproteidă, și o componentă prostetică, colorată, *hemul* care este constituit dintr-un nucleu porfirinic (ce poate fi reprezentat ca avînd 11 duble legături conjugate și alte două izolate).

În hem cei doi atomi de hidrogen de la atomii de azot ai nucleelor pirolice sînt înlocuiți printr-un ion Fe^{2+} care este legat prin valențe secundare și de ceilalți doi atomi de azot.



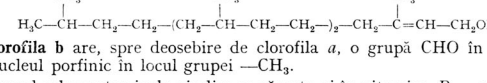
Clorofila a

Prin tratarea hemoglobinei cu acid acetic și clorură de sodiu se separă hemul de globină și totodată are loc și oxidarea fierului la stare trivalentă, fiind legat electrovalent și de un atom de clor. Compusul rezultat numit *hemină* se separă sub formă de cristale roșii *.

Clorofilele a și b sînt derivați ai porfinei în care cei patru atomi de azot ai inelelor pirolice sînt complexați de magneziu. Spre deosebire de hemină, clorofilele au în plus doi atomi de hidrogen la unul din inelele pirolice și un inel carbociclic.

Conținînd trei atomi de carbon asimetric, clorofila spre deosebire de hemină este optic activă.

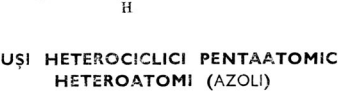
De asemenea clorofilele au două grupe carboxil esterificate, una cu metanol, alta cu un alcool superior nesaturat, fitolul:



Clorofila b are, spre deosebire de clorofila *a*, o grupă CHO în poziția 3 din nucleul porfinic în locul grupei $—CH_3$.

Grupul celor patru inele pirolice se găsește și în vitamina B_{12}, cu formula moleculară $C_{63}H_{90}O_{14}N_{14}PCo$ în care în locul fierului sau magneziului se găsește $Co^{\oplus\oplus}$ de care este legată și o grupă —CN ce poate fi ușor înlocuită cu alte grupe ca —OH, —SCN, —Cl, —Br, —I, $—NO_2$.

Coloranții biliari sînt derivați ai pirolului în care patru inele pirolice sînt unite într-o catenă prin punți metinice în pozițiile 2 și 5. Ei au culoare galbenă, roșie sau verde și rezultă în organismele animale (de exemplu în ficat) prin degradarea oxidativă a heminei.



19.4. COMPUȘI HETEROCICLICI PENTAATOMICI CU DOI HETEROATOMI (AZOLI)

Azolii sînt compuși heterociclici care conțin doi heteroatomi dintre care unul este azotul iar al doilea oxigenul, sulful sau tot azotul.

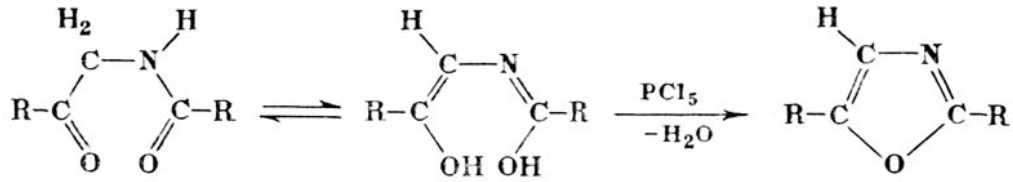
Caracterul aromatic pronunțat al azolilor permite efectuarea de reacții de substituție electrofilă.

* H. Fischer a reușit să sintetizeze hemina în anul 1929, fapt pentru care a primit premiul Nobel.

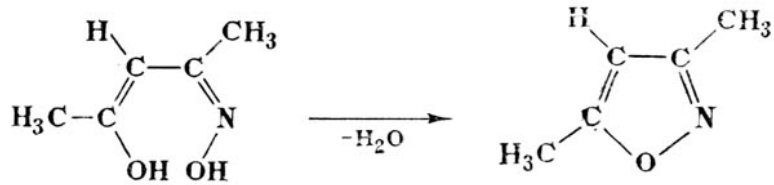
19.4.1. Grupa oxazolului și izoxazolului

În această grupă sînt cuprinși *derivații oxazolului și izoxazolului* (pag. 478) în care cei doi heteroatomi sînt oxigenul și azotul.

Derivați ai oxazolului se pot obține prin deshidratarea aminocetonelor-acilate cu ajutorul pentaclorurii de fosfor sau a clorurii de zinc.



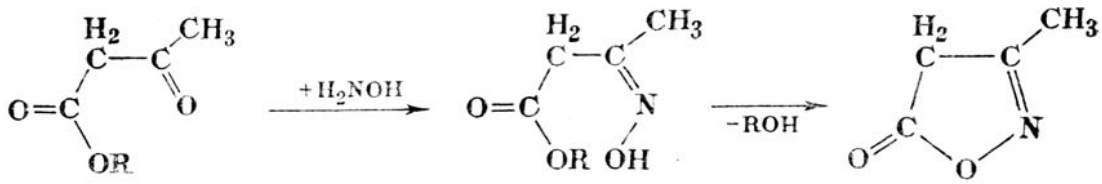
Derivații izoxazolilor se formează prin deshidratarea oximelor compușilor β-dicarbonilici:



Oxima acetilacetonei — *3,5-Dimetilizoxazol*

Oxazolul (*T.f.* 70°C), izoxazolul (*T.f.* 95°C) și derivații lor sînt baze slabe, cu miros de piridină, puțin rezistenți la hidroliză, hidrogenare și oxidare.

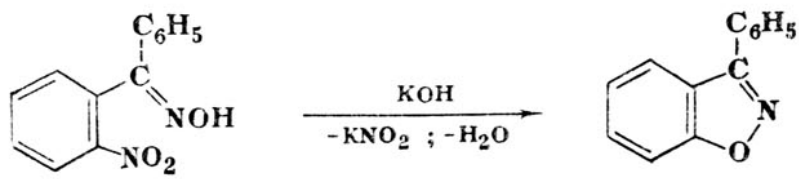
Izoxazolonele sînt cetone ale unor dihidroizoxazoli ipotetici care se pot obține din oximele esterilor β-cetonici, prin eliminare de alcool.



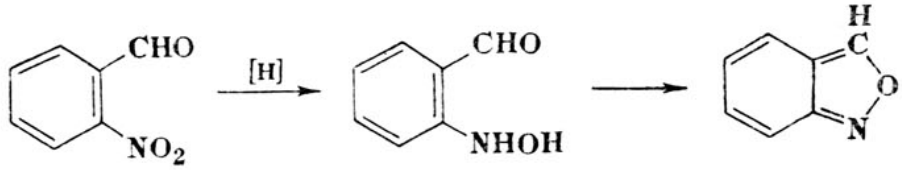
Benzizoxazolii pot exista sub forma a doi izomeri:

4,5-Benzizoxazol (Indoxazen) — *3,4-Benzizoxazol (Antranil)*

4,5-Benzoxazolii se pot obține prin tratarea cu alcalii a *o*-halogen sau nitrooximelor aromatice ca de exemplu *o*-nitrobenzofenonoxima:



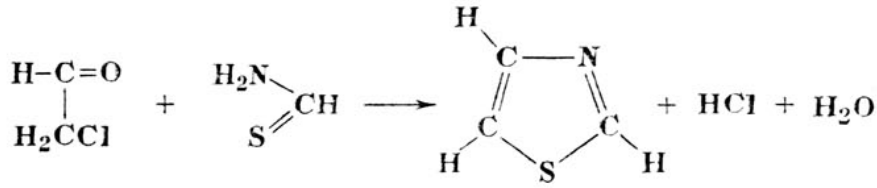
3,4-Benzizoxazolul se poate obține prin deshidratarea intramoleculară a *o*-hidroxilaminobenzaldehidei:



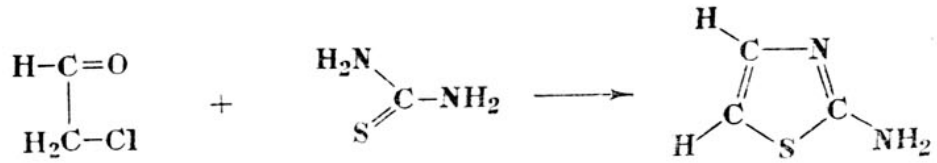
Structura *o*-chinoidă a antranilului permite participarea sa la sinteze dien.

19.4.2. Grupa tiazolului

Tiazolul se poate obține prin condensarea cloracetaldehidei cu tioformamida:



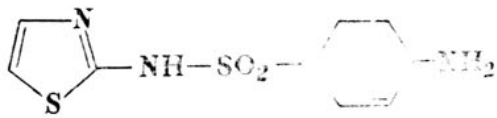
Cu tioureea rezultă 2-aminotiazol.



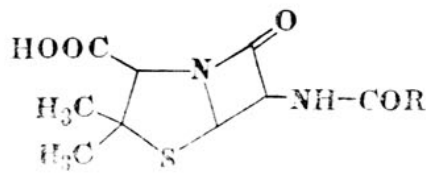
din care prin diazotare și reducere se obține tiazol.

Tiazolul este un lichid (*T.f.* 117°C) cu miros de piridină (*T.f.* 115°C), chiar și proprietățile chimice sînt apropiate de ale piridinei. Este o bază (terțiară) slabă, cu pronunțat caracter aromat, rezistent la oxidare și hidrogenare.

Sulfatiazolul (sulfanilaminotiazolul) este un derivat al 2-aminotiazolului (pag. 415) folosit ca agent bacteriostatic.

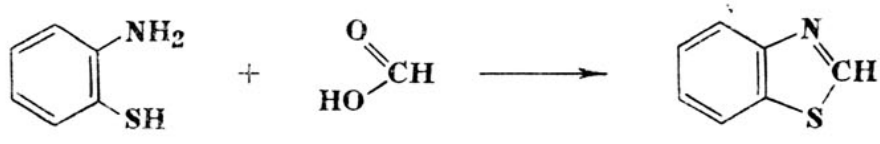


Penicilinele, antibiotice produse de Penicillium notatum și Penicillium chrysogenum, conțin în structura lor inele hidrotiazolice (tiazolidinice) condensate cu inele β-lactamice.



Radicalul R, poate fi diferit, după tipurile de penicilină (*F, G, K, X*); în penicilina *G*, R este benzil. În terapeutică se folosesc săruri de potasiu sau de sodiu.

Benzotiazolul și derivații săi se pot obține prin condensarea *o*-aminotic-fenolilor, cu acizi carboxilici, de exemplu:



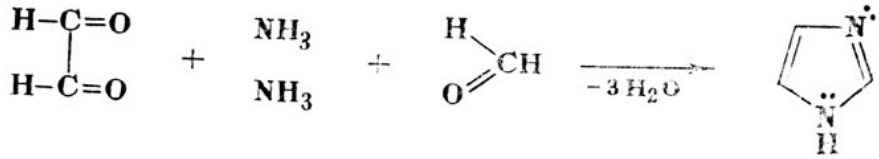
o-Aminotiofenol — Acid formic — Benzotiazol

Molecula benzotiazolilor poate fi scindată, prin tratarea cu NaOH, cu refacerea aminotiofenolilor și a acizilor carboxilici.

Benzotiazolul are proprietăți fizice și chimice asemănătoare cu ale chinolinei (pag. 515).

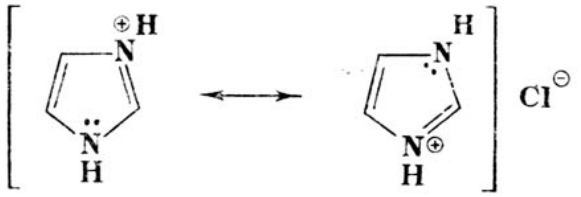
19.4.3. Grupa imidazolului

Imidazolul sau 1,3-**diazolul** se obține prin condensarea glioxalului, amoniacului și formaldehidei:



Imidazolul este un compus cristalin (*T.t.* 90°C), incolor, solubil în apă și solvenți polari, insolubil în solvenți nepolari.

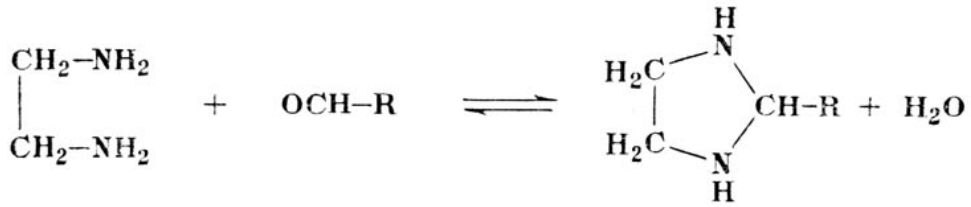
Avînd un caracter aromatic pronunțat imidazolul suferă reacții de substituție electrofilă. Este mai bazic decît pirolul pentru că la formarea sextetului de electroni π participă numai unul din atomii de azot, al doilea atom de azot putînd accepta un proton; de aceea formează săruri cu acizii tari:



Imidazolul și derivații săi sînt rezistenți la hidrogenare și oxidare.

Derivații hidrogenați ai imidazolului se obțin prin alte metode decît hidrogenarea imidazolului.

Tetrahidroimidazolul sau **imidazolidina**, ca și derivații ei se pot obține prin condensarea 1,2-diaminelor alifatice cu aldehidele:

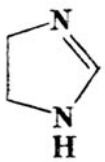


Imidazolidina hidrolizează ușor în mediu acid cu regenerarea diaminei și a aldehidei.

Importanță deosebită au 1,3-diarilimidazolidinele care se obțin din N,N'-diariletilendiamină și o aldehidă.

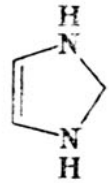
Imidazolidinele au caracter bazic.

Dintre cei trei izomeri ai dihidroimidazolului sau imidazolinei, se cunoaște numai 2-imidazolina și derivații ei.



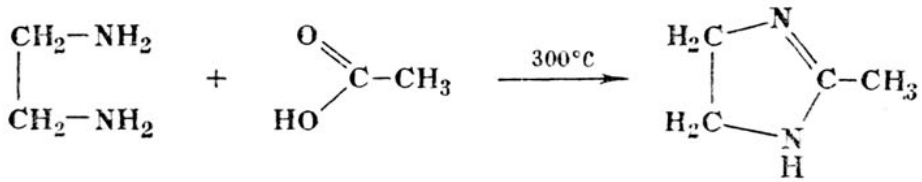
2-Imidazolină

3-Imidazolină



4-Imidazolină

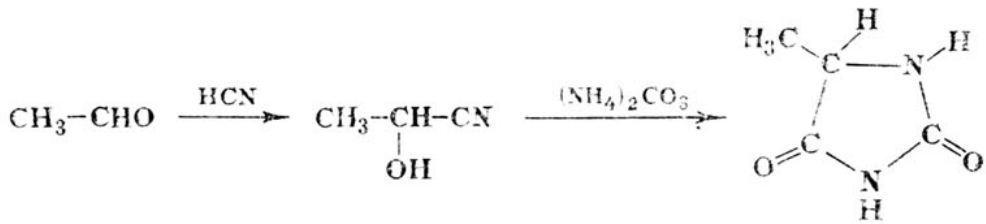
2-Imidazolinele se obțin prin condensarea 1,2-diaminelor primare sau secundare cu acizi carboxilici (sau derivați ai lor, esteri, nitrili etc.), în mediu acid (HCl sau acid *p*-toluensulfonic):



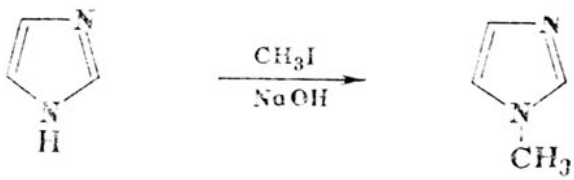
Randamentele sînt mai bune dacă se folosește sarea de sodiu a acidului și clorhidratul diaminei alifatice.

Prin dehidrogenare pe catalizator de nichel (la 350—400°C) imidazolinele trec în imidazoli.

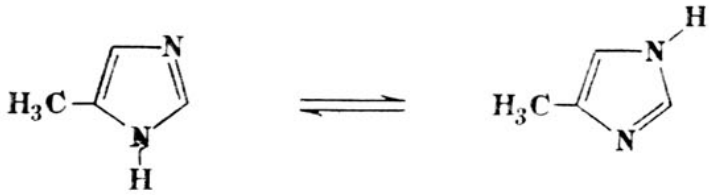
Compușii oxigenați ai imidazolidinei, *imidazolidonele* se pot obține prin reacții ca sinteza *hidantoinică*, constînd în transformarea unui compus carbonilic într-o cianhidrină, care la tratare cu carbonat de amoniu trece într-o „hidantoină":



Prin tratarea imidazolilor cu halogenuri sau sulfați de alchil rezultă săruri cuaternare de amoniu, care sub acțiunea alcalilor se transformă în N-alchil-imidazoli.



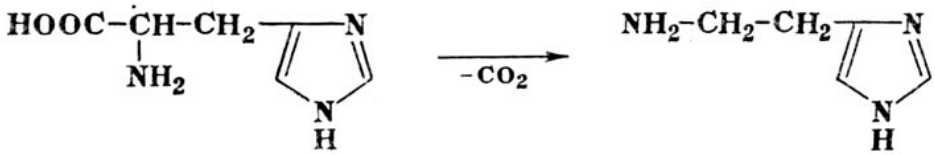
Imidazolul monosubstituit prezintă tautomerie:



5-Metilimidazol *4-Metilimidazol*

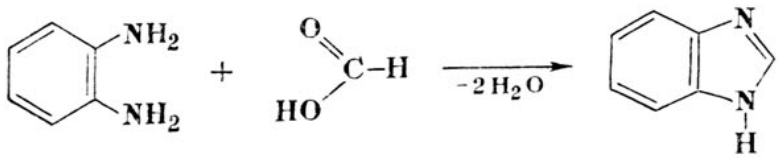
Pozițiile 4 și 5 sînt echivalente. Cei doi izomeri nu se pot izola:

L(-)histidina sau 4-*imidazolil*-3-*alanina* este un aminoacid derivat de la imidazol, ce intră în compoziția multor albumine. Unele bacterii de putrefacție decarboxilează histidina trecînd-o în *histamină* (4-imidazolil-2-etilamina). Obținută la scară industrială prin decarboxilarea histidinei, sau prin alte metode histamina este folosită la micșorarea tensiunii arteriale, întrucît provoacă dilatarea capilarelor:



Histidină *Histamină*

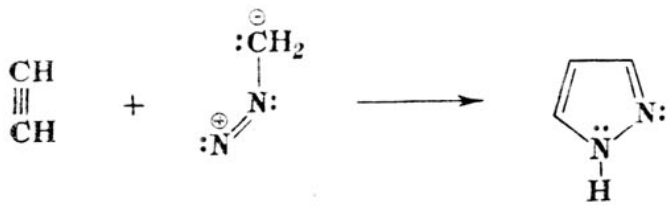
Benzimidazolii se obțin prin condensarea *o*-fenilendiaminei cu acizi sau cu esteri, de exemplu:



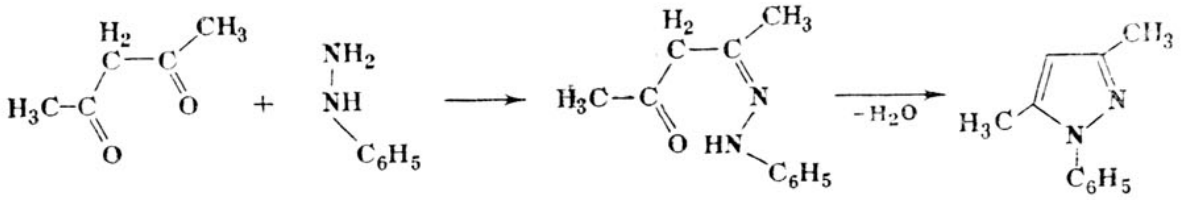
Benzimidazol

19.4.4. **Grupa pirazolului**

Pirazolul, 1,2-**diazolul** este un izomer al imidazolului, care s-a obținut, ca și derivații săi numai pe cale de sinteză. El rezultă prin adiția diazometanului la acetilenă:

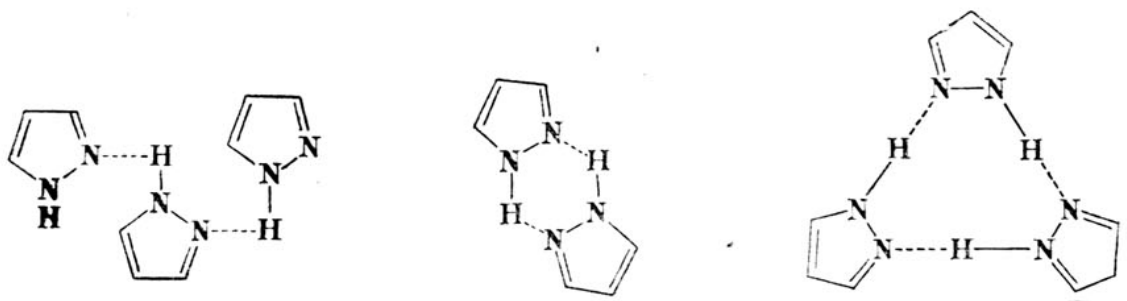


Derivații săi se pot obține prin condensarea compușilor 1,3-dicarbonilici cu hidrazina sau cu derivații ei.



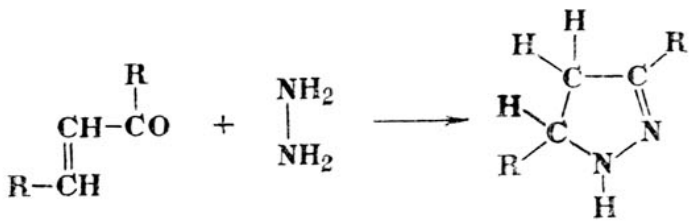
Pirazolul este un compus cristalin (*T.t.* 70°C), cu miros slab de piridină, solubil în apă și solvenți organici.

Pirazolii sînt compuși stabili cu temperaturi de fierbere ridicate. Introducerea de substituenți în pozițiile 3,4 și 5 determină o creștere a temperaturilor de fierbere datorită creșterii masei moleculare. Temperaturile de fierbere scad însă mult la substituirea în poziția 1. Aceasta explică producerea de asociații moleculare, la pirazolii nesubstituiți în poziția 1, care pot fi liniare sau ciclice sub formă de dimeri sau trimeri.

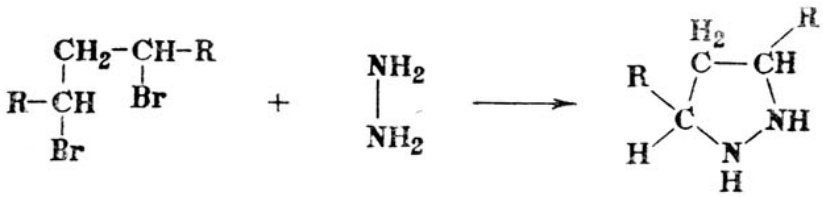


Datorită caracterului său aromatic, pirazolul poate da reacții de substituție electrofilă. Are un caracter bazic mai slab decît imidazolul; formează săruri cu acizii tari, care hidrolizează sau se descompun la încălzire. Este rezistent la oxidare. Cu hidrogen activ trece în pirazolină (dihidropirazol).

Pirazoline se pot obține și din compuși cetonici α, β- nesaturați și hidrazină. Ca intermediari se izolează adesea hidrazonele respective:

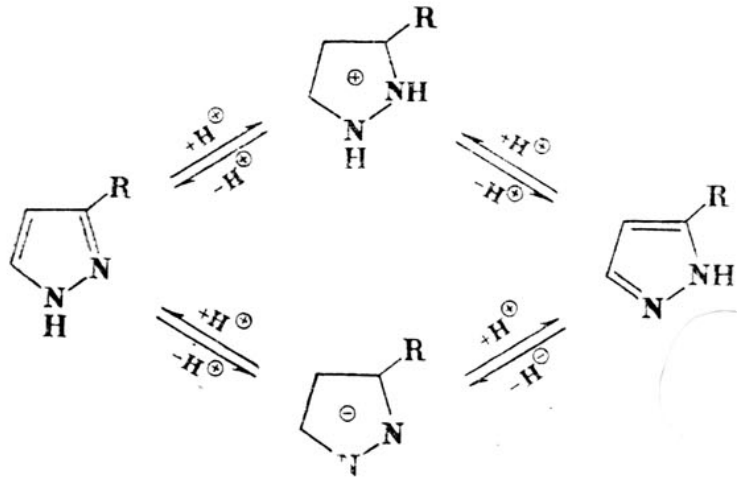


Pirazolidine se pot obține din compuși 1,3-dihalogenați și hidrazină:



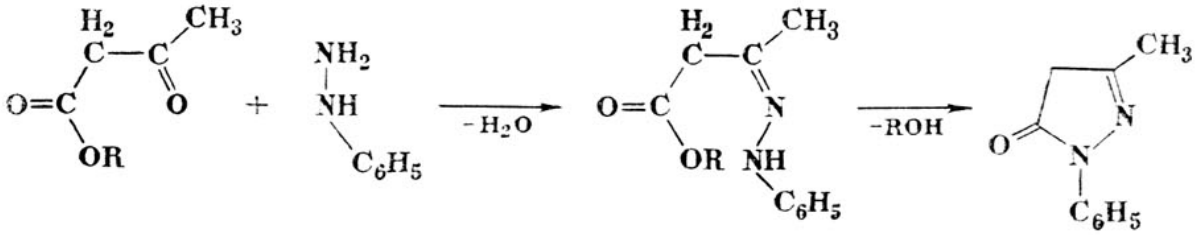
Derivații monosubstituiți ai pirazolului, analog cu imidazolul prezintă tautomerie. De aceea 3-metilpirazolul este identic cu 5-metilpirazolul.

Existența formelor tautomere este explicată de producerea aceluiași cation prin protonare și a aceluiași anion în medii alcaline, oricare ar fi forma neutră de pirazol inițială:

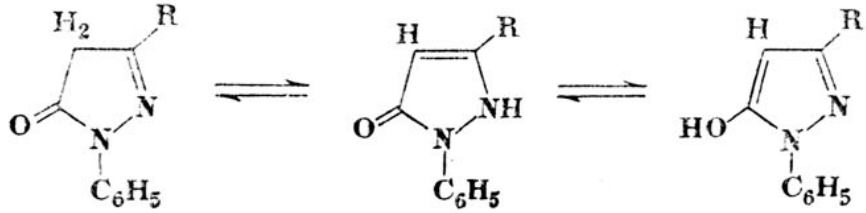


Cetoderivații pirazolinei, pirazolonele au importanță practică deosebită.

1-**Fenil**-3-**metil**-5-**pirazolona** se poate obține prin condensarea esterului acetilacetic cu fenilhidrazină:

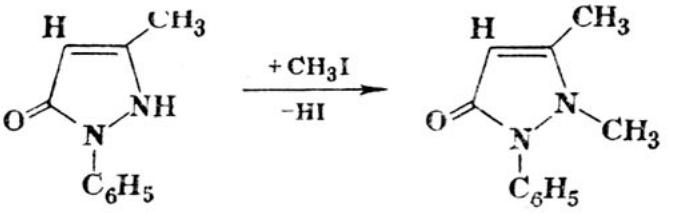


Este un compus cristalin (*T.t.* 127°C), care poate exista în trei forme tautomere: metilenică, iminică și fenolică:



De la fiecare formă se cunosc derivați. De exemplu, de la forma iminică derivă **fenazona** și aminofenazona.

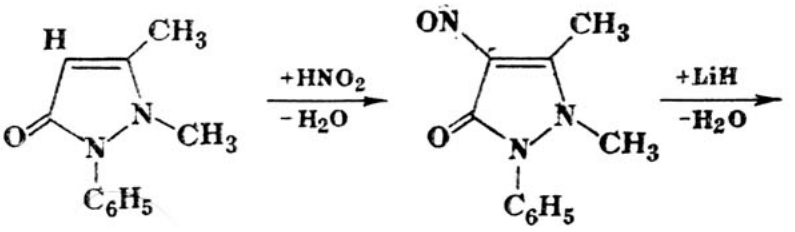
1-**Fenil**-2,3-**dimetil**-5-**pirazolona** (**fenazona**), se obține prin metilarea 1-fenil-3-metil-5-pirazolonei cu iodmetan în metanol sub presiune și la 100°C.



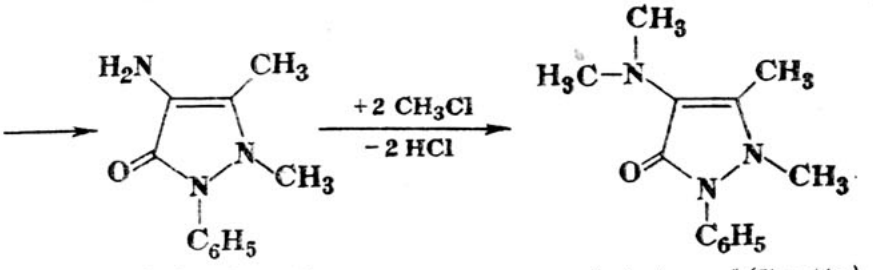
Fenazonă

Este solubilă în apă. Are gust amărui și proprietăți analgezice.

Aminofenazona*, care este derivatul dimetilat al 4-aminofenazonei, se obține prin tratarea fenazonei cu acid azotos urmată de reducerea 4-nitrozo-fenazonei rezultate și metilarea aminofenazonei.

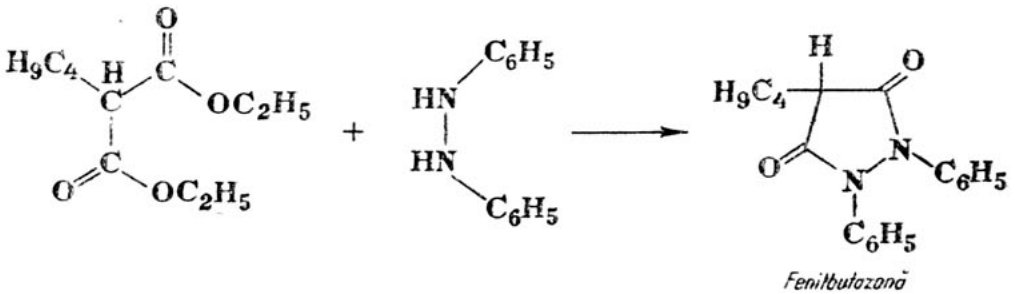


4-Nitrozofenazonă



4-Aminofenazonă *Aminofenazonă (Piramidon)*

Dicetoderivații pirazolidinei au de asemenea importanță terapeutică. Fenilbutazona, 1,2-difenil-4-butil-3,5-pirazolidinodiona, care se obține prin condensarea hidrozobenzenului cu butilmalonat de etil, în prezența sodiului, este folosită în tratamentul reumatismului.

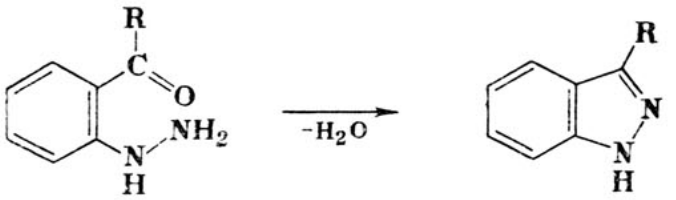


Fenilbutazonă

* **Denumirea** comună internațională (D.C.I) este aminophenazonum.

Cuplarea 1-fenil-3-metil-5-pirazolonei cu amine aromatice diazotate conduce la coloranți pirazolonici cu mare rezistență la lumină.

Benzpirazolii sau indazolii rezultă la ciclizarea spontană a *o*-acilfenilhidrazinei:



o-Acilfenilhidrazina — *3*-Alchilindazol

Indazolul cuplează cu sărurile de diazoniu în poziția 3.

19.5. COMPUȘI HETEROCICLICI PENTAATOMICI CU TREI HETEROATOMI

Cei mai importanți compuși din această clasă sînt oxadiazolii, tiadiazolii și triazolii.

19.5.1. Grupa triazolilor

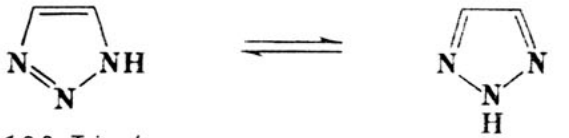
În funcție de pozițiile reciproce ale atomilor de azot din ciclu, *triazolii* se împart în: *triazoli simetrici (s)* și *triazoli vicinali (v)* sau *osotriazoli.*

Datorită nelocalizării atomului de hidrogen la un singur atom de azot, triazolii atît cei simetrici cît și cei vicinali, se prezintă sub forme tautomere:

Triazoli simetrici:

1,2,4-Triazol — *1,3,4-Triazol*

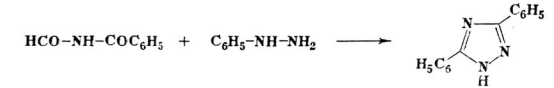
Triazoli vicinali:



1,2,3-Triazol — *1,2,5-Triazol*

Poziția protonului în izomerul dominant nu este în general cunoscută.

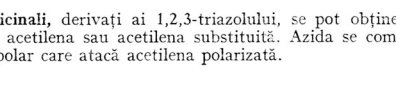
Triazolii simetrici se pot obține din reacția diacilaminelor, simetrice sau asimetrice, cu hidrazina sau derivații săi monosubstituiți în mediu slab acid. De exemplu,



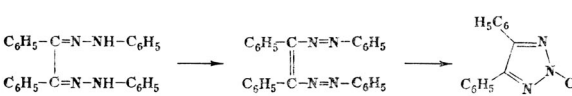
N-Fermilbenzamidă *3,5-Difenil-s-triazol*

Caracterul aromatic datorat sextetului de electroni (4 electroni de la cele două duble legături și doi electroni de la unul din atomii de azot) este foarte pronunțat. Din această cauză *s*-triazolul este rezistent la oxidare și la hidrogenare. De asemenea, suferă reacții de substituție electrofilă la carbon și la azot.

Triazolii vicinali, derivați ai 1,2,3-triazolului, se pot obține din reacția unei azide cu acetilena sau acetilena substituită. Azida se comportă ca un reactiv 1,3-dipolar care atacă acetilena polarizată.

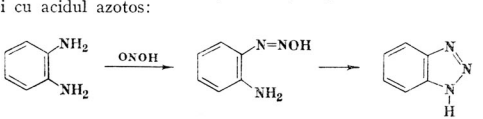


Derivați ai 1,2,5-triazolului, osotriazoli, se obțin prin oxidarea blîndă a osazonelor. Rezultă bis-azoetilene care se ciclizează la fierbere (cu eliminarea restului de C_6H_5N):



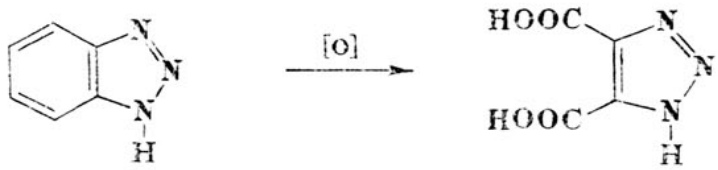
Substituția electrofilă la atomul de carbon *o*-triazolic are loc foarte greu.

Benzotriazolul (**azimidobenzenul**) se obține prin condensarea *o*-fenilendiaminei cu acidul azotos:



În benzotriazol (*T.t.* 100°C), atomul de hidrogen nu are de asemenea, opoziție determinată (la unul din atomii de azot).

La oxidarea energică, (cu $KMnO_4$) este atacat inelul benzenic și nu cel triazolic:



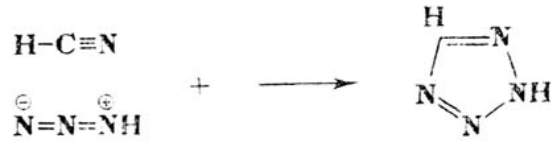
19.6. COMPUȘI HETEROCICLICI PENTAATOMICI CU PATRU HETEROATOMI

19.6.1. Grupa tetrazolului

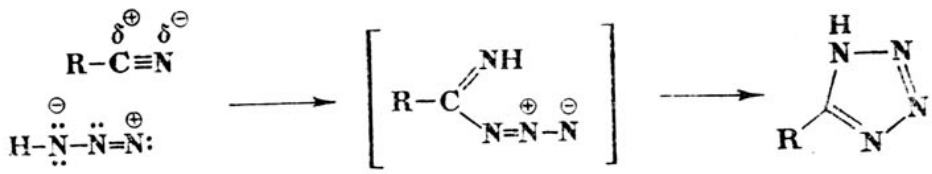
Tetrazolul și derivații săi (ca și triazolii), pirazolii și imidazolii) prezintă forme tautomere:

Date experimentale au arătat că prima formă este privilegiată.

Tetrazolul se obține prin adiția 1,3-dipolară a acidului azothidric la acidul cianhidric:



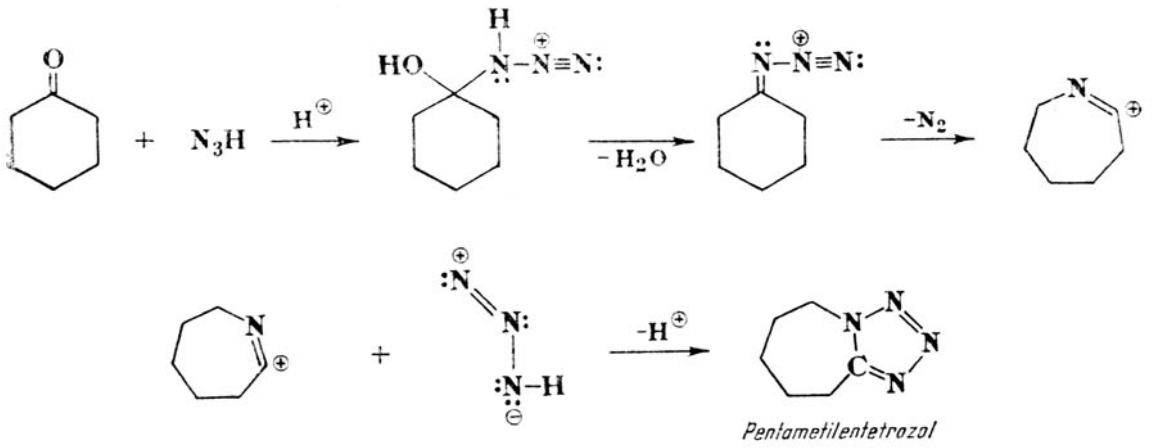
Folosind nitrili în locul acidului cianhidric se obțin derivați C-alchilați ai tetrazolului:



Inelul tetrazolic are caracter pronunțat aromatic. Din această cauză derivații tetrazolului sînt rezistenți la oxidare. Grupele C-alchilate și N-fenil pot fi oxidate la grupe carboxil (ca și în cazul triazolilor). Acidul clorhidric concentrat poate hidroliza însă tetrazolul cu formarea de CO_2, NH_3 și N_2, probabil prin atacul nucleofil al apei asupra inelului tetrazolic protonat.

Tetrazolul nu are acțiune farmacologică. Derivații săi 1,5-substituiți provoacă fie excitația, fie inhibiția sistemului nervos central.

Pentametilentetrazolul, (cunoscut și sub numele de *cardiazol* sau *pentetrazol*) este un stimulant al sistemului nervos central. Se obține prin acțiunea acidului sulfuric concentrat asupra ciclohexanonei și asupra acidului azothidric (dizolvate în benzen):

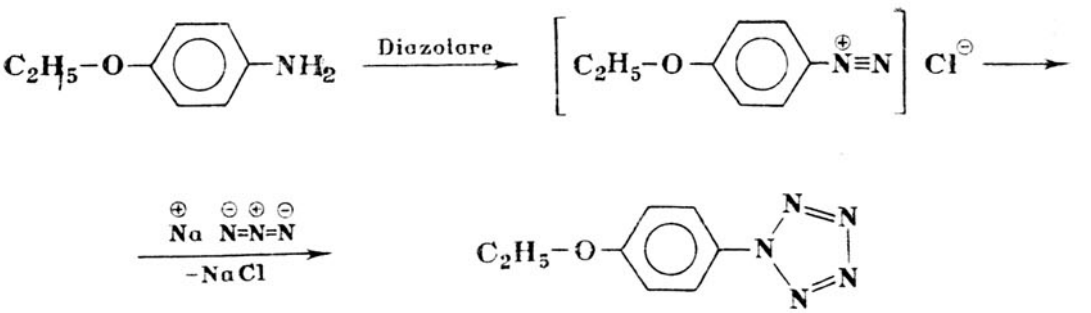


19.7. COMPUȘI HETEROCICLICI PENTAATOMICI CU CINCI HETEROATOMI

19.7.1. Pentazolii

Pentazolul nu a putut fi sintetizat. S-au sintetizat numai arilpentazoli, deși, comparativ cu pirolul, pirazolul, triazolul, stabilitatea pentazolului este de așteptat să crească.

Arilpentazolii se pot obține prin reacția azidei cu clorură de arildiazoniu în metanol apos și eter de petrol, la — 40°C, De exemplu,



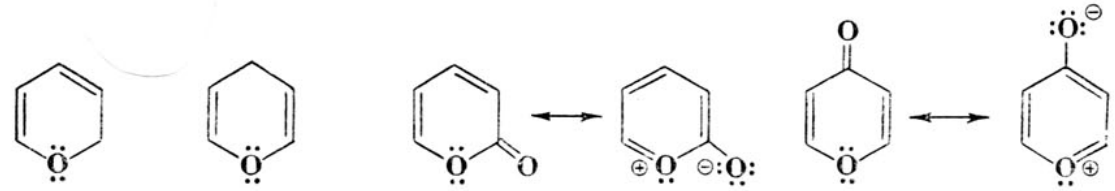
Arilpentazolii cristalizează din amestecul celor două faze de reacție. Impuritățile anorganice rămîn în metanolul apos, iar cele organice în eterul de petrol.

Arilpentazolii sînt compuși cristalini, stabili pînă la temperatura de 20°C, după care (cu excepția *p*-dimetilaminofenilpentazolului) se descompun cu explozie. În soluție apoasă se descompun spontan cu formare de arilazidă și azot:

19.8. COMPUȘI HETEROCICLICI HEXAATOMICI CU UN HETEROATOM

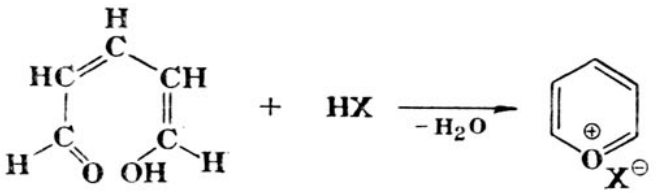
19.8.1. Grupa piranului

Heterociclurile hexaatomice cu un heteroatom de oxigen, α- și γ-*piranul*, avînd un caracter puternic nesaturat nu au fost sintetizate și nu prezintă interes. α- și γ-*Pironele* corespunzătoare, care pot fi considerate drept compuși pseudoaromatici, se pot sintetiza iar unii derivați ai lor se găsesc în natură.



α-Piron γ-Piron α-Pironă γ-Pironă

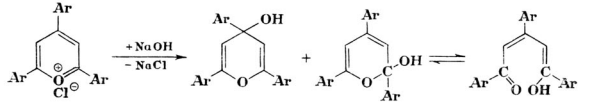
Sărurile de piriliu, în care numărul de electroni π din nucleu este de șase, repartizați aromatic, sînt stabile. Ele se pot obține prin acțiunea unor deshidratanți ($FeCl_3$, $POCl_3$, H_2SO_4 conc. etc), asupra 1, 5- dialdehidelor și 1,5-dicetonelor nesaturate.



Aldehidă glutaconică Sare de piriliu

Sărurile de piriliu sînt compuși cristalini, incolori, care se dizolvă în apă fără hidroliză. Ele sînt săruri ale unor baze organice (tari), fără azot. Cele substituite cu radicali alchil sau aril sînt mai stabile decît sarea nesubstituită.

Prin tratare cu hidroxizi alcalini sărurile de piriliu nu trec în baze libere de piriliu ci în compuși hidroxilici echivalenți numiți *pseudobaze*.

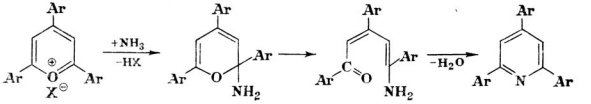


Pseudobaze

Neavînd caracter aromatic ca și piranul, pseudobazele sînt instabile, ele izomerizîndu-se cu ușurință în 1,5-dicetone nesaturate.

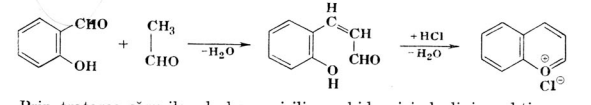
Pseudobazele pot fi transformate din nou în săruri de piriliu prin tratare cu acizi.

Prin tratare cu amoniac sărurile de piriliu se transformă în derivați ai piridinei:

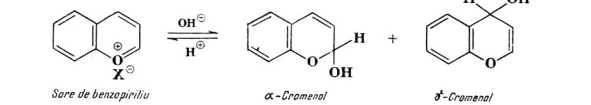


Benzopiranii (α și γ) sînt instabili ca și piranii.

Sărurile de benzopiriliu se pot obține prin condensarea salicilaldehidei cu acetaldehidă în prezență de acid mineral.

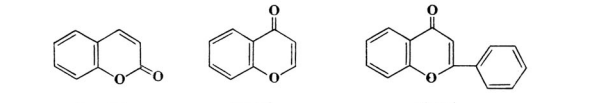


Prin tratarea sărurilor de benzopiriliu cu hidroxizi alcalini se obțin pseudobaze numite *cromenoli*:



Sare de benzopiriliu *α-Cromenol* *β-Cromenol*

Prin oxidare, α-cromenolul se transformă în *cumarină* (benzo-α-pironă) iar γ-cromenolul în *cromonă* (benzo-γ-pironă).

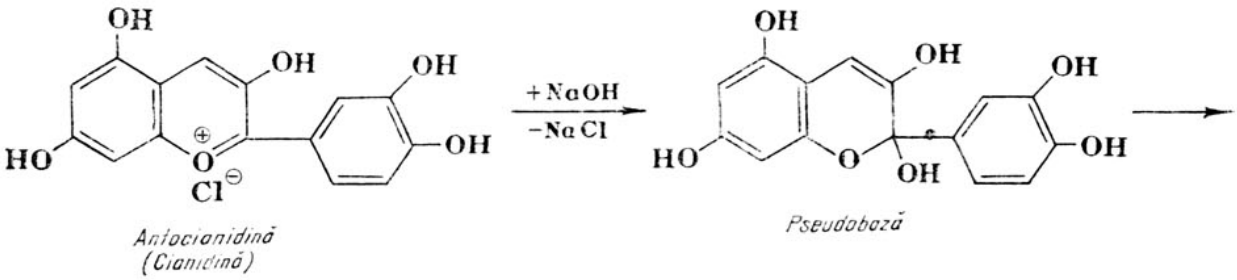


Cumarină *Cromonă* *Flavonă*

Cumarina este un compus cristalin (*T.t.* 70°C), care se găsește în multe plante fiind un principiu odorifiant. Obținută pe cale de sinteză se folosește în parfumerie și cofetărie.

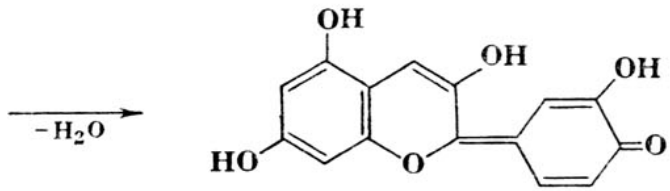
Fenilcromona (**flavona**) face parte dintr-o clasă de materii colorante galbene numite flavone (flavus=galben în limba greacă) răspîndite în plante, libere sau ca glicozide. Unele flavone conțin în molecula lor grupe hidroxil cu care formează compuși chelatici mai ales cu metalele trivalente, fapt care a permis folosirea lor la vopsitul textilelor și în chimia analitică.

Derivații unor săruri de benzopiriliu numite *antocianidine* sînt colorați în roșu. Antocianidinele se găsesc în flori sub formă de glicozizi de culoare roșie sau albastră numiți *antociani*. Prin neutralizarea sărurilor (de culoare roșie) acestea își schimbă culoarea în purpuriu.



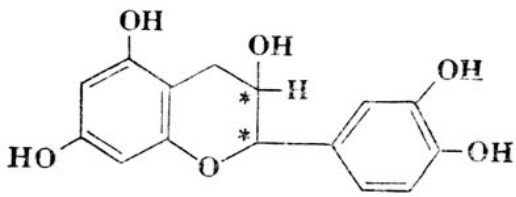
Antocianidină (Cianidină)

Pseudobază



Structură chinoidică (purpurie)

În plante se găsesc și derivați hidrogenați ai **benzopiranului**, incolori, numiți *catechine*.

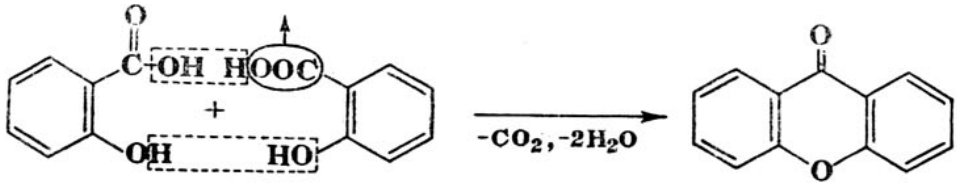


Catechină

Catechina obișnuită are caracter fenolic, cu $FeCl_3$ dînd o coloratie verde. Avînd doi atomi de carbon asimetric formează 4 izomeri optici, dintre care doi se găsesc în natură.

Varietatea de culori ale florilor și fructelor se datorește schimbării de structuri ale antocianilor și antocianidinelor în funcție de *p*H (și de structura substituenților).

Xantona (**dibenzo-γ-pirona**) se poate obține prin condensarea acidului salicilic la încălzire în prezența unui deshidratant (anhidridă acetică sau $POCl_3$).

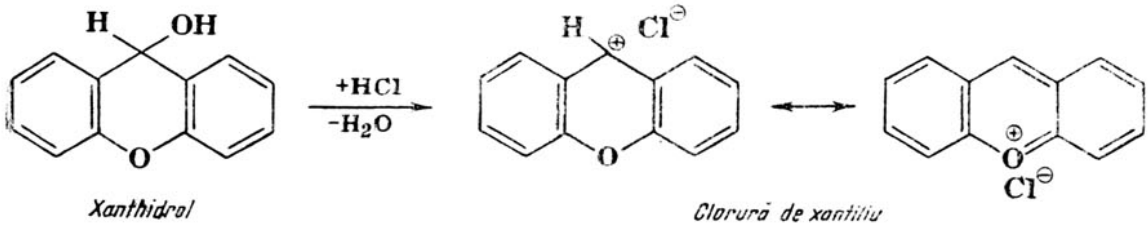


Xantonă

Xantona intră în constituția multor compuși naturali, de culoare galbenă, cum sînt cei extrași din rădăcină de gențiană.

Xantona este un compus cristalin (*T.t.* 174°C) incolor, stabil. Grupa carbonil a xantonei nu reacționează cu hidroxilamina și hidrazina, dar reacționează cu compușii organo-magnezieni.

Xantona dă reacții de substituție electrofilă la nucleele benzenice laterale. Prin reducere trece în alcool secundar, xanthidrolul care formează cu acizi, săruri de culoare galbenă, rezistente la hidroliză:



Xanthidrol *Clorură de xantiliu*

19.8.2. Grupa piridinei

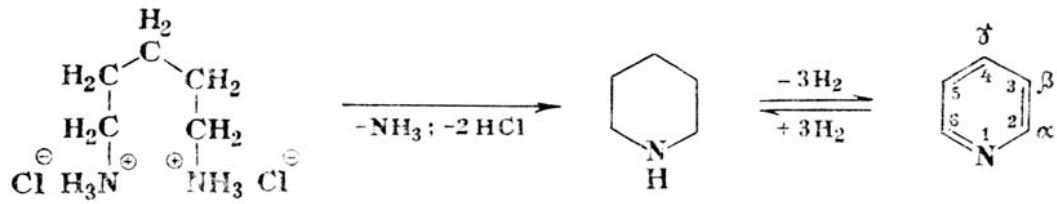
Piridina și omologii săi se găsesc în gudroanele rezultate la distilarea cărbunilor și în uleiul obținut la distilarea uscată a oaselor nedegresate. Din fracția corespunzătoare de gudroane, piridina se extrage prin tratare cu acid sulfuric (se formează o sare solubilă în apă), și apoi cu ajutorul carbonatului de sodiu este pusă în libertate.

Structura moleculei de piridină este plană ca și a benzenului (pag. 119). Distanțele interatomice C—C, sînt de 1,39 Å, iar cele C—N sînt de 1,37 Å, mai mici decît în legătura simplă C—N (1,47 Å) și mai mari decît în legătura dublă C=N (1,28 Å).

Valorile distanțelor interatomice ca și caracterul aromatic al moleculei de piridină, sînt determinate de o delocalizare a șase electroni (p-π), cinci provenind de la cei cinci atomi de carbon și unul de la atomul de azot.

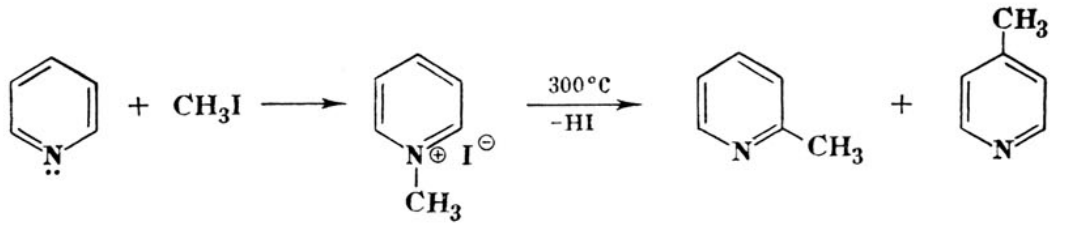
Metode de obținere

1) Prin dehidrogenarea piperidinei (care la rîndul său se obține din cadaverină) în prezență de paladiu catalizator, la 200°C.



Reacția este reversibilă. Piridina poate trece în piperidină și prin reducere cu amalgam de sodiu. Prin reducere energică, cu acid iodhidric, atît piridina cît și piperidina trec în *n*-penten și amoniac.

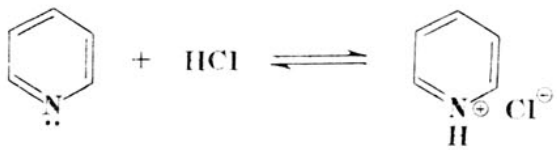
2) Alchil piridinele se pot obține prin încălzirea piridinei cu halogenuri de alchil la 300°C.



Proprietăți fizice

Piridina este un lichid (*T.f.* 115,5°C, mai ridicată decît a benzenului 80,1°C), incolor, cu miros neplăcut, persistent. Este foarte solubilă în apă și alcool. Se folosește ca solvent pentru compuși organici.

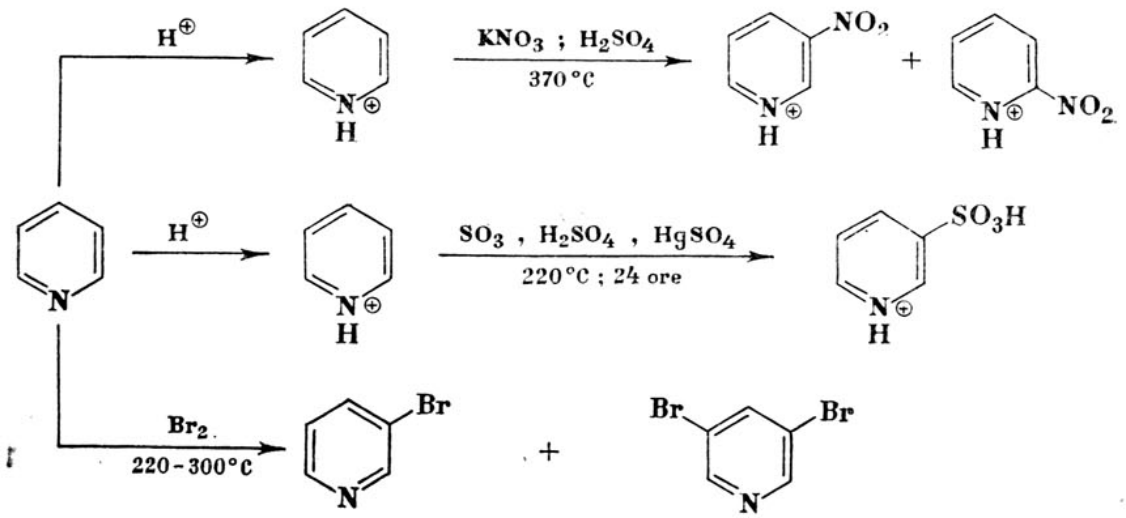
Fiind o bază slabă, similar cu anilina, formează săruri cu acizii tari, solubile în apă



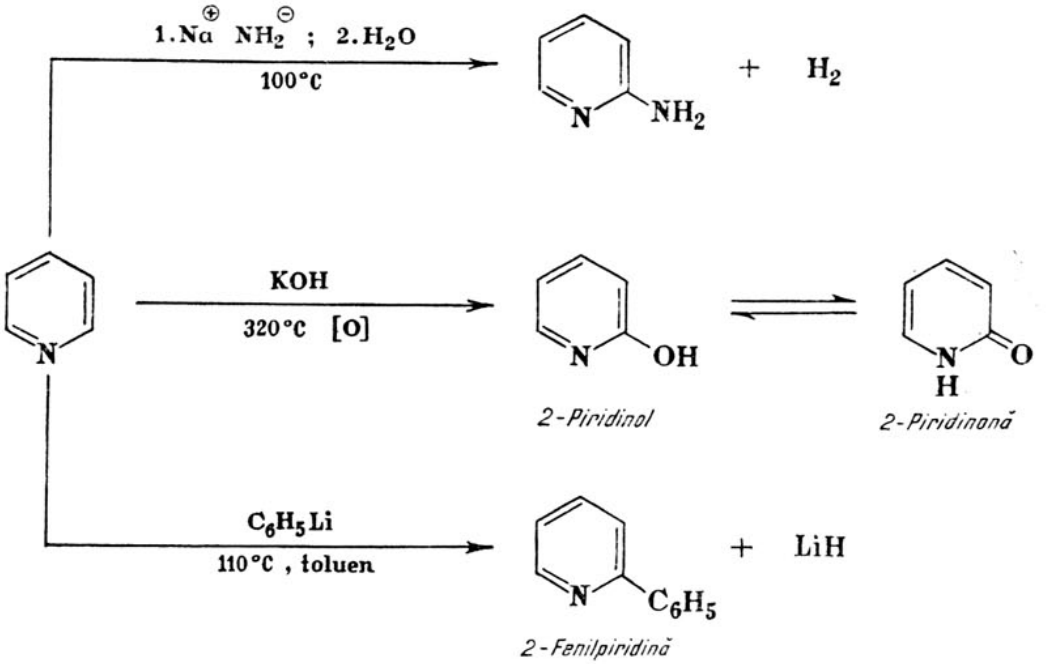
Proprietăți chimice

Reacțiile de substituție electrofilă decurg mai greu și cu randamente mai mici decît la benzen, datorită scăderii densității electronice în pozițiile 2 și 4, după cum rezultă din structurile bipolare, (pag. 477), ca urmare a atracției unei perechi de electroni π de către atomul de azot (mai electronegativ decît carbonul); În consecință atacul electrofil are loc în pozițiile 3 și 5.

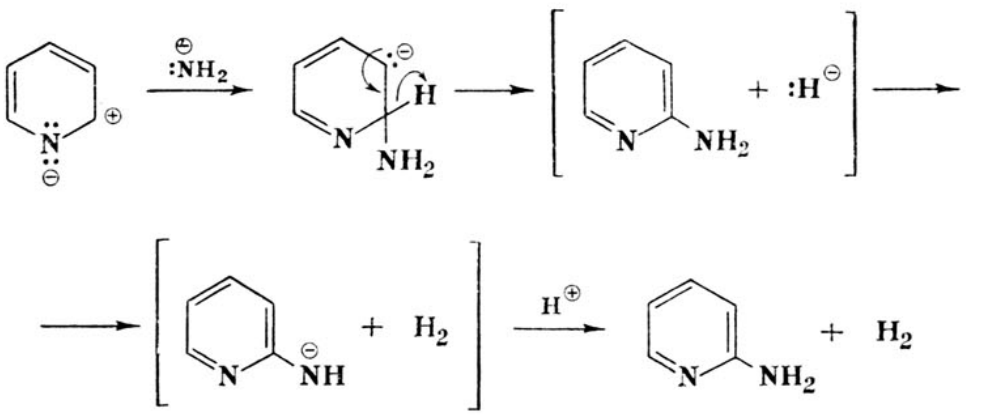
Reacțiile de nitrare și sulfonare decurg deosebit de greu, deoarece decurgînd în mediu acid, are loc formarea ionilor de piridiniu (cu sarcină pozitivă întreagă) în care nucleul este dezactivat.



Reacțiile de substituție nucleofilă, decurg mai ușor și datorită structurilor dipolare (pag. 477) au loc în pozițiile 2 și 4, unde densitatea electronică este scăzută. Piridina poate fi aminată prin încălzire cu amidură de sodiu (*reacția* Cicibabin), hidroxilată prin încălzire cu hidroxid de sodiu sau alchilată (arilată) folosind alchil sau aril-litiu.



În cazul aminării, atacul nucleofil al ionului $NH_2^{\ominus}$, este urmat de smulgerea unui ion de hidrură și formarea de hidrogen.



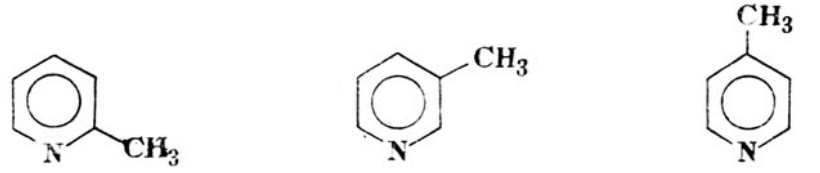
Reacțiile de substituție nucleofilă de mai sus nu au loc sau se petrec foarte greu în cazul benzenului. Prezența atomului de azot în nucleul piridinei are același efect cu grupa $-NO_2$ în nitrobenzen.

Piridina este rezistentă la oxidare, omologii săi însă, ca și ai benzenului, se oxidează la catena laterală cu formare de acizi piridin carboxilici.

Omologii piridinei

Dintre omologii piridinei, cei mai importanți sînt:

— *picolinele* sau metilpiridinele; există trei izomeri, α-, β- și γ-metilpiridina:

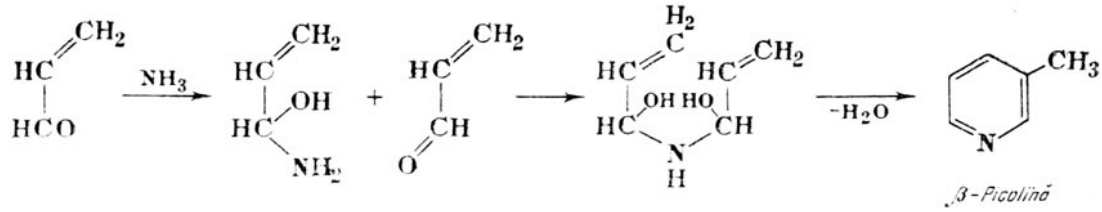


α-Picolină (2-metilpiridină) β-Picolină (3-metilpiridină) γ-Picolină (4-metilpiridină)

— *lutidinele* sau dimetilpiridinele, din care sînt șase izomeri;

— *colidina* sau trimetilpiridina simetrică (2, 4, 6).

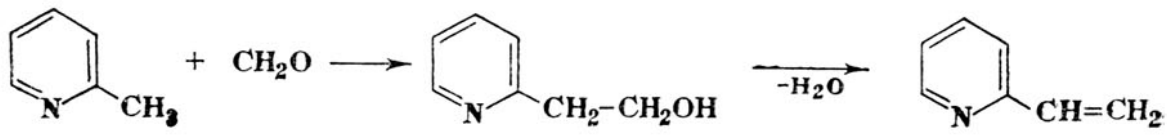
Una din metodele de sinteză a omologilor piridinei este deshidratarea aldehidelor amoniac. Așa se poate interpreta formarea omologilor piridinei la distilarea oaselor. Grăsimea din oase este saponificată iar glicerina, prin deshidratare, trece în acroleină care cu amoniacul, degajat din substanțele proteice, formează baze piridice.



β-Picolină

Prin condensarea catalitică (în prezența oxizilor metalelor tri și pentavalente) a diferitor aldehide cu amoniacul se pot obține omologi diferiți ai piridinei. Alchilpiridine se obțin la Combinatul chimic Craiova.

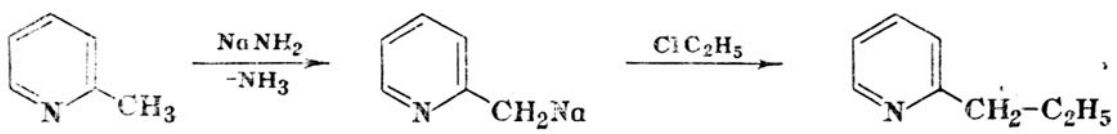
Datorită mobilității atomilor de hidrogen ai radicalilor metil din pozițiile 2 și 4 se pot realiza condensări cu aldehidele.



Piridiletanol 2-Vinilpiridină

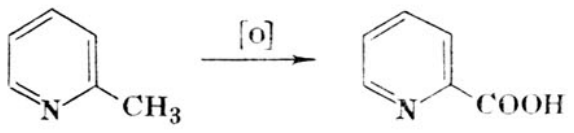
Vinilpiridina este folosită la copolimerizare cu acrilonitril pentru obținerea de fibre mai ușor de vopsit (decît cele de PNA).

De asemenea, sub acțiunea amidurii de sodiu la cald se obține compusul organosodic care se poate folosi în numeroase sinteze (*reacții* Cicibabin). De exemplu, se pot sintetiza omologi folosind halogenuri de alchil.



α-Propilpiridină

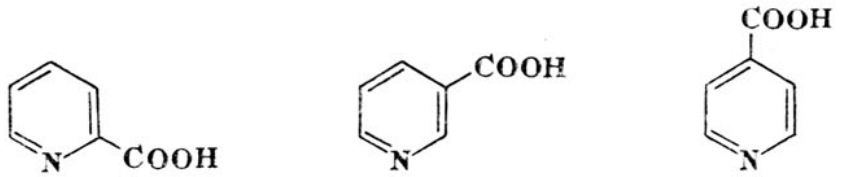
Picolinele se oxidează foarte ușor în catena laterală, folosind permanganatul de potasiu ca oxidant. Reacția este asemănătoare cu oxidarea toluenului la acid benzoic:



Acid picolic

Acizi piridincarboxilici. Acizii mono-, di- sau tricarboxilici se pot obține prin oxidarea omologilor piridinei sau prin degradarea oxidativă a unor alcaloizi. De exemplu acidul β-*piridincarboxilic* numit *nicotinic*, se poate obține prin oxidarea alcaloidului *nicotina* (pag. 514).

Se cunosc trei izomeri ai acidului piridinmonocarboxilic:

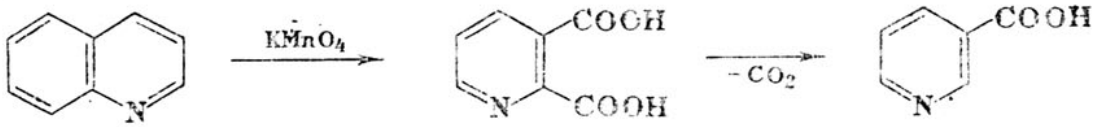


Acid picolic sau α-piridincarboxilic (T.t. 135°C)

Acid nicotinic sau β-piridincarboxilic (T.t. 231°C)

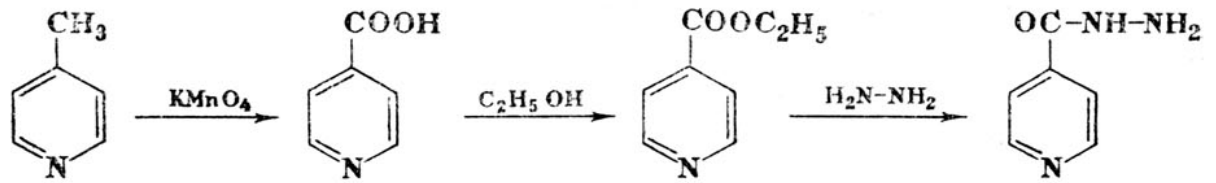
Acid izonicotinic sau δ'-piridincarboxilic (T.t. 309°C)

Acidul nicotinic se obține prin oxidarea chinolinei (pag. 41).



Acid chinolinic

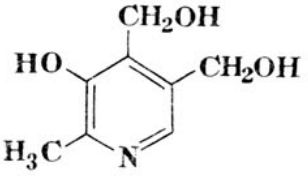
Importanță deosebită are acidul izonicotinic a cărei hidrazidă (ce se fabrică la Terapia Cluj-Napoca) este folosită în terapeutică ca tuberculostatic.



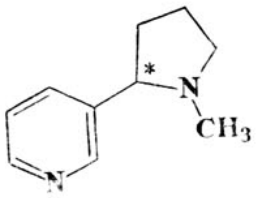
δ'- Picolină

Hidrazida acidului izonicotinic

Lipsa acidului nicotinic și a amidei sale în organismul uman produce pelagra. Amida acidului nicotinic numită *vitamină antipelagroasă* sau *factor PP* (pelagro-preventiv) se găsește în ficat, rinichi, drojdie de bere, produse vegetale etc.



2-Metil-3-hidroxi-4,5-di (hidroximetil) piridina numită și **piridoxină** sau **vitamină B_6**, este un derivat al metil-piridinelor, care intră în complexul de vitamine *B*, ce se găsește în drojdia de bere, tărîțe de orez, în ficat etc. Este folosită în tratamentul asteniilor, distrofiilor musculare etc.



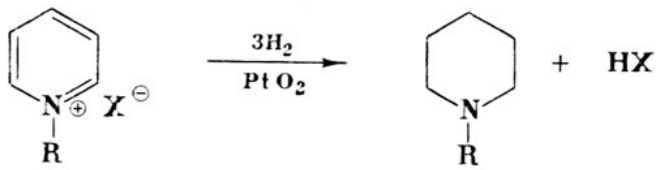
Nicotina, α- (β′-piridil)-N-metilpirolidina, este principalul alcaloid din frunzele de tutun în care se găsește ca săruri ale acizilor citric și malic. În molecula sa se găsește un nucleu piridinic și altul pirolidinic, puse în evidență prin oxidare.

Nicotina este un ulei incolor cu miros neplăcut, solubilă în apă și solvenți organici. Este un excitant al sistemului nervos central și periferic în cantități mici, în cantități mari are acțiune paralizantă. Extrasă din tutun se folosește ca insecticid.

Nicotina naturală este *levogiră*. Prin sinteză se obține un *racemic* din care se poate separa cu acid tartric izomerul *dextrogir*, mai puțin toxic și cu efecte fiziologice diferite.

Derivații halogenați ai piridinei rezultă ca intermediari în sinteze ale nucleului piridinic; *tetrahidroderivații piridinei, piperideinele* rezultă în cantități mici la halogenarea piridinei sau a derivaților ei cu hidrogen născînd. *Hexahidroderivații* piridinei se întîlnesc în natură cu deosebire în alcaloizi.

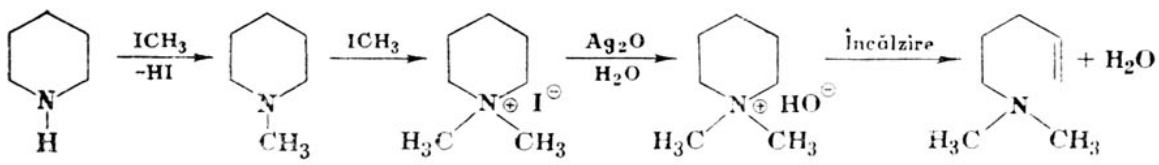
Piperidina, hexahidropiridina, se poate obține prin hidrogenarea piridinei (pag. 509). Se pot hidrogena, de asemenea, omologii și unii derivați ai piridinei ca de exemplu sărurile cuaternare de amoniu:



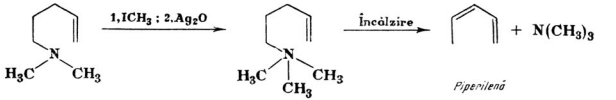
Derivați ai piperidinei se pot obține și din 1,5-diamine alifatice. (pag. 359).

Piperidina este un lichid (*T.f.* 106°C) cu miros de amoniac solubilă în apă și solvenți organici. Este o bază ($pK_b = 2{,}80$) mai puternică decît piridina comportîndu-se ca o amină secundară.

Sub acțiunea iodurii de metil piperidina trece în N-metil-piperidină și apoi în iodură de N-dimetilpiperidinium care tratată cu Ag_2O formează o bază:



Prin încălzire baza cuaternară de amoniu se descompune cu formarea unei amine terțiare nesaturate. Repetînd operațiile, cuaternizare, acțiunea Ag_2O și încălzire, rezultă o amină terțiară și o hidrocarbură nesaturată.



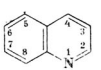
Această reacție numită *degradare* Hoffman, permite desfacerea unui inel piperidinic, necesară la stabilirea structurii unor alcaloizi.

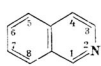
Coniina, α-propilpiperidina, alcaloid ce conține inelul piperidinic, se găsește în cucută; este un lichid incolor greu solubil în apă solubil în alcool. Coniina naturală este *dextrogiră*. Produsele de sinteză sînt *racemice*. În cantități mari paralizează centri motori și provoacă moartea prin paralizarea centrilor respiratorii.

Derivați ai piperidinei cu inele condensate

Grupa chinolinei

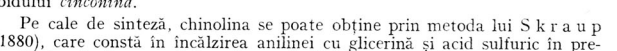
În funcție de modul de condensare a nucleului piridinic cu cel benzenic, benzopiridina există sub forma a doi izomeri: chinolina și izochinolina:

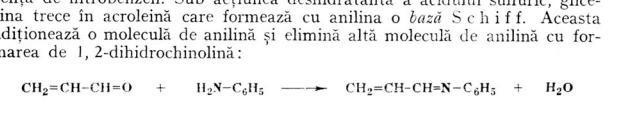

Chinolina


Izochinolina

Chinolina se găsește în gudroanele rezultate la distilarea cărbunilor, din care se extrage. Se poate obține și prin distilarea în mediu alcalin a alcaloidului *cinconină*.

Pe cale de sinteză, chinolina se poate obține prin metoda lui Skraup (1880), care constă în încălzirea anilinei cu glicerină și acid sulfuric în prezență de nitrobenzen. Sub acțiunea deshidratantă a acidului sulfuric, glicerina trece în acroleină care formează cu anilina o *bază* Schiff. Aceasta adiționează o moleculă de anilină și elimină altă moleculă de anilină cu formarea de 1, 2-dihidrochinolină:

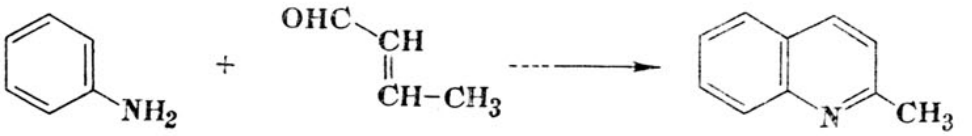




Nitrobenzenul sau As_2O_5 oxidează 1, 2-dihidrochinolina la chinolină.

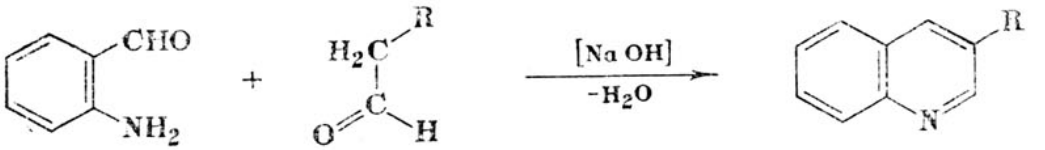
Folosind omologi ai anilinei se obțin omologi ai chinolinei.

Un procedeu asemănător folosește în locul acroleinei omologi superiori (*metoda* D o e b n e r-M i l l e r 1877). Se pot folosi aldehide cu grupe metilen active, care să poată suferi condensarea crotonică trecînd într-o aldehidă α, β-nesaturată. De exemplu, se poate folosi aldehida acetică.



2-Metilchinolină (Chinaldină)

De asemenea, se pot obține derivați ai chinolinei prin condensarea în mediu alcalin a *o*-aminobenzaldehidei cu aldehidele și cetonele care conțin o grupă $—CH_2—$ în vecinătatea grupei carbonil (*sinteza* F r i e d l ä n d e r —1882):



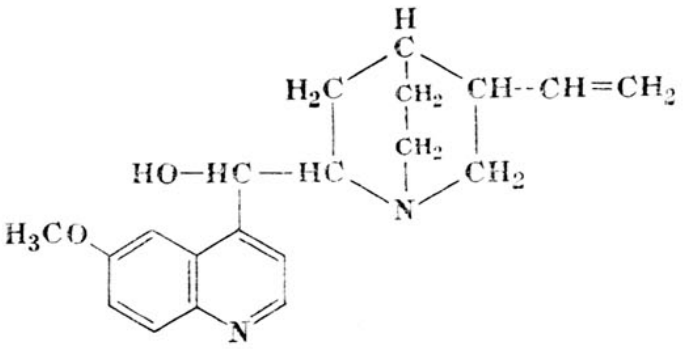
Proprietăți. Chinolina este un lichid (*T.f.* 238°C) cu miros caracteristic, insolubilă în apă dar solubilă în solvenți organici.

Are un caracter aromatic mai slab decît naftalina. Energia sa de stabilizare de 55 kcal/mol este mai mică decît a naftalinei (71 kcal/mol).

La reducere (cu zinc + acid clorhidric sau cu sodiu + alcool etilic) este atacat inelul piridinic cu formare de tetrahidrochinolină (cu proprietăți bazice asemănătoare cu ale piperidinei). Prin hidrogenare catalitică (pe Ni sau Pd) se obține *decahidrochinolina* care prezintă izomerie (*cis-trans*) asemănătoare cu a decahidronaftalinei. Decahidrochinolina avînd doi atomi de carbon asimetric poate exista sub forma a patru izomeri optici.

Prin oxidare cu permanganat de potasiu este atacat nucleul benzenic cu formarea acidului 2, 3-*piridindicarboxilic* numit *acid chinolinic* (pag. 41).

În reacțiile de nitrare și sulfonare este atacat, de asemenea, inelul benzenic.

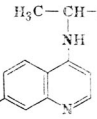


Chinină

Nucleul chinolinic intră în constituția unor alcaloizi, cum sînt *chinina* și *cinconina*, care s-au izolat din coaja arborelui de chinină (de către P e l l e t i e r și C a v e n t o u la 1820).

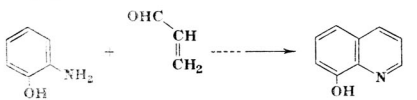
Chinina este folosită de multă vreme la combaterea malariei.

Molecula de cinconină se deosebește de cea a chininei prin lipsa grupei metoxi din poziția 6.

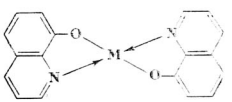


Un alt derivat al chinolinei obținut pe cale de sinteză folosit tot la combaterea malariei este 7-clor-4-(4'dietilamino-1'-metilbutilamino) chinolina numită *clorochin*.

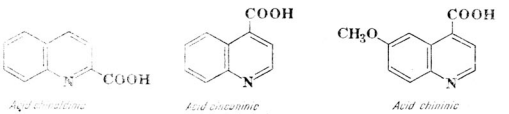
8-**Hidroxichinolina** (**oxina**) este un compus cristalin (*T.t.* 75°C) care se poate obține prin topirea alcalină a acidului 8-chinolinsulfonic sau printr-o *sinteză* Skraup plecînd de la *o*-aminofenol.



Ea este un antiseptic. Cu metalele polivalente formează chelați insolubili (Mg, Ca ...) sau colorați (Fe) în care metalul înlocuiește atomul de hidrogen fenolic și se leagă coordinativ de azot. Cu metalele cu număr de coordinație 4 chelații au compoziția alăturat reprezentată; iar cu metalele cu număr de coordinație 6 au compoziția $(C_9H_6ON)_3M$. Se folosește ca reactiv analitic organic pentru dozarea unor metale.



Dintre acizii din grupa chinolinei importanță au *acidul chinolinic*, obținut prin oxidarea chinolinei, *acidul cinconinic* rezultat la oxidarea alcaloidului cinconină și *acidul chininic* rezultat la oxidarea alcaloidului chinină.

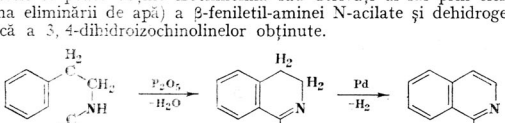


Acid chinaldinic Acid cinconinic Acid chininic

Grupa izochinolinei

Izochinolina se găsește, de asemenea, în gudroanele de la distilarea uscată a cărbunilor.

Sintetic se poate obține izochinolină sau derivați ai săi prin ciclizarea (în urma eliminării de apă) a β-feniletil-aminei N-acilate și dehidrogenarea catalitică a 3, 4-dihidroizochinolinelor obținute.

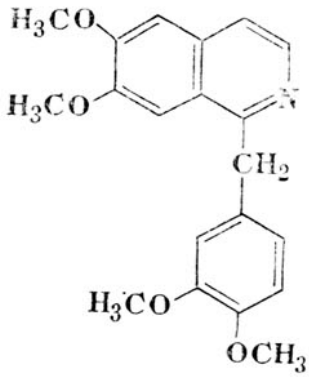


Dacă se folosește N-formil-β-feniletilamina rezultă izochinolină.

Proprietăți. Izochinolina este un compus solid (*T.t.* 24°C; *T.f.* 240°C) cu miros asemănător cu al benzaldehidei. Este mai puternic bazică decît chinolina formînd săruri cu acizii. Pe aceasta se bazează separarea izochinolinei de chinolină.

Substituțiile electrofile au loc greu și preferențial pe inelul benzenic în poziția 5. Reacțiile de substituție nucleofilă se petrec ușor și pe inelul piridinic în poziția 1.

Prin oxidare cu permanganat de potasiu se rup ambele inele cu formarea de acid ftalic și acid cincomeronic (pag. 41).



Papaverină

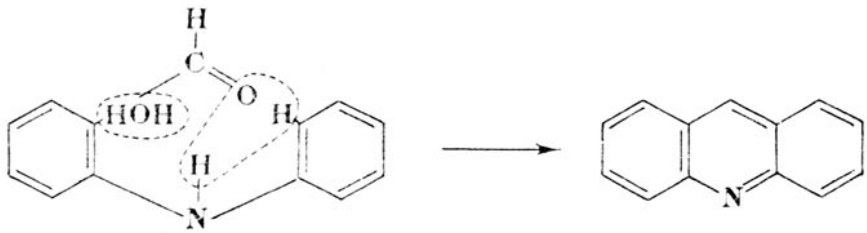
Formarea celor doi acizi este o dovadă a structurii moleculare a izochinolinei.

Unii alcaloizi care se găsesc în opiu sînt derivați ai izochinolinei. Dintre aceștia, 1(3′, 4′-dimetoxibenzil)-6, 7-dimetoxiizochinolina numită *papaverină*, (descoperită de M e r k la 1848), care acum se obține prin sinteză, este folosită ca antispastic.

Grupa acridinei

Acridina, care este o dibenzopiridină sau o benzochinolină, se găsește în fracția antracenică a gudroanelor rezultate la distilarea uscată a cărbunilor.

Se poate sintetiza ușor prin condensarea difenilaminei cu acid formic în prezență de clorură de zinc, deshidratant.



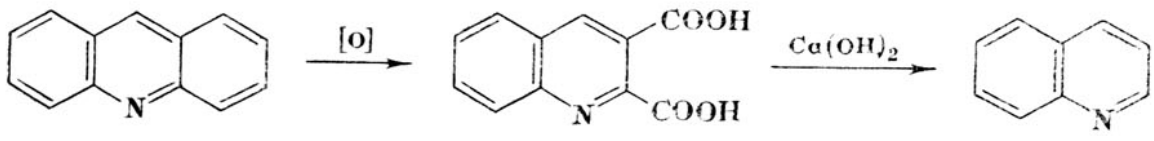
Cu alți acizi se obțin acridine substituite în poziția 9.

Proprietăți. Este un compus cristalin (*T.t.* 110°C), incolor, solubil în solvenți organici.

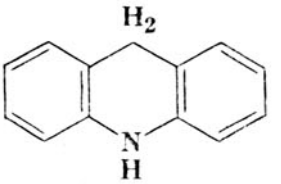
Acridina este o bază mai slabă decît chinolina. Cu acizii tari dă săruri de culoare galbenă, iar cu halogenurile de alchil săruri de acridiniu.

Are un caracter aromatic pronunțat corespunzător unei energii de stabilizare de 107 kcal/mol, mai ridicată decît a antracenului (care este de 104 kcal/mol). Reacțiile de substituție se petrec greu.

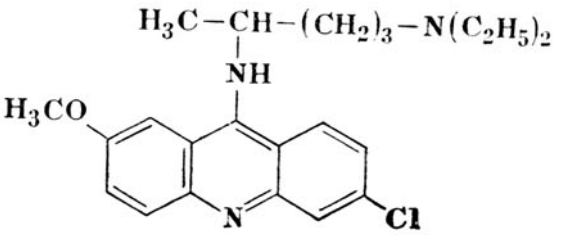
Prin oxidare cu permanganat de potasiu se transformă într-un acid α, β-chinolindicarboxilic numit *acridinic*, care distilat cu exces de $Ca(OH)_2$ dă chinolină. Aceasta este o dovadă a structurii moleculei de acridină.



Prin hidrogenare (cu amalgam de sodiu) acridina trece în 9,10-dihidroacridina numită *acridan*:



Unii derivați ai acridinei au acțiune antiparazitară. Astfel 3-clor, 9-(4'-dietilamino, 1'-metilbutilamino), 7-metoxiacridina este folosită sub formă de clorhidrat sub denumirea de *acrihin* la combaterea malariei.



19.9. INELE CU ȘASE ATOMI POLIHETEROATOMICE

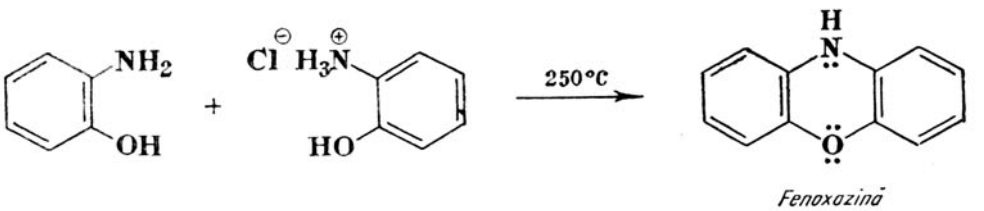
Compușii heterociclici cu caracter aromatic constituit din inele hexaatomice cu doi sau mai mulți heteroatomi dintre care cel puțin unul este un atom de azot sînt numiți *azine*.

După felul celui de al doilea heteroatom se disting *oxazine*, *tiazine* și *diazine*.

Importanță practică au compușii în care inelele azinice sînt condensate cu inele benzenice.

19.9.1. Oxazine și tiazine

Fenoxazina, care este *dibenzo*-1,4-*oxazina* se poate obține prin condensarea *o*-aminofenolului cu clorhidratul său:

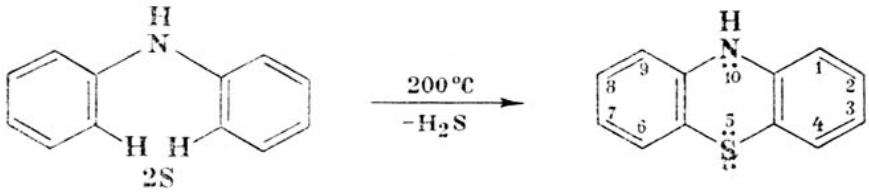


Fenoxazină

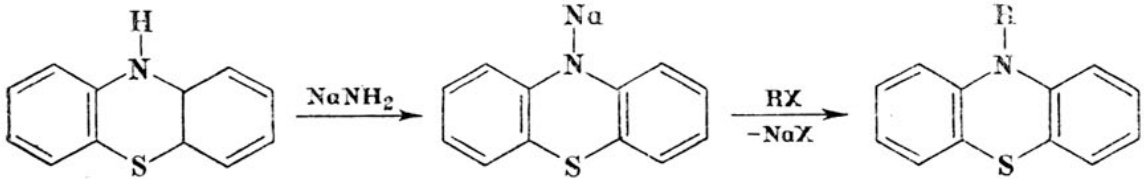
Fenoxazina este un compus cristalin (*T.t.* 156°C) insolubil în apă dar solubil în alcool și eter.

Prin oxidare în mediu acid, fenoxazina formează săruri de fenoxaziniu colorate portocaliu, asemănătoare sărurilor de piriliu (pag. 506).

Fenotiazina care este dibenzo-1, 4-tiazina se obține prin condensarea difenilaminei cu sulf în prezența urmelor de iod sau de clorură de aluminiu, catalizatori:

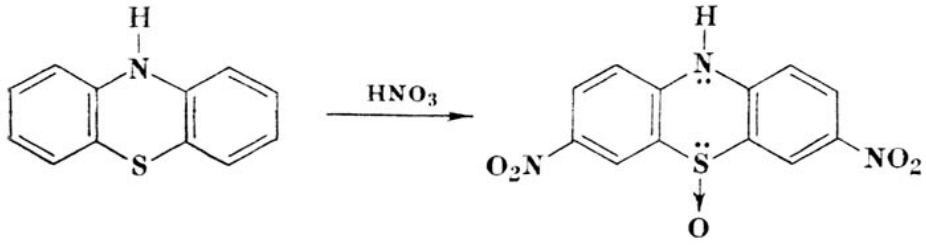


Fenotiazina este un compus cristalin (*T.t.* 180°C) incolor. Se comportă ca o amină secundară; este însă neutră, nedînd săruri cu acidul clorhidric. Sub acțiunea amidurii de sodiu se transformă în derivatul sodat care prin încălzire cu un compus halogenat trece într-un N-alchilderivat.

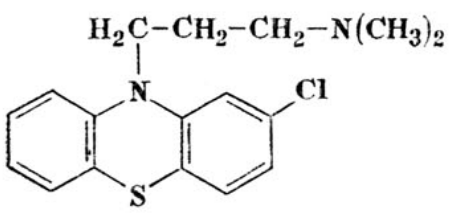


Reactanții electrofili atacă fenotiazina întîi în pozițiile 3 și 7 și după aceea în pozițiile 1 și 9 datorită orientării substituției de către atomul de azot (în *orto* și *para* față de el).

Odată cu nitrarea fenotiazinei se produce și oxidarea ei la sulf datorită proprietăților oxidante ale acidului azotic.



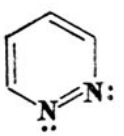
De asemenea, la halogenare fenotiazina este oxidată la săruri de fenotiazoniu și apoi suferă substituția electrofilă (în pozițiile 1, 3, 7, 9).



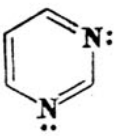
Unii derivați ai fenotiazinei din grupa 10-(dialchil-aminoalchil)-fenotiazinei substituite cu un atom de clor în poziția 2, cum este *clorpromazina*, au acțiune antihistaminică sau tranchilizantă.

19.9.2. **Diazine**

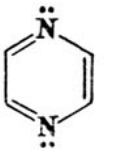
Dintre cele trei *diazine* izomere, *pirimidina* este cea mai importantă întrucît intră în constituția unor produși naturali ca *vitamina* B_1, acizi



Piridazina (1,2-diazina)



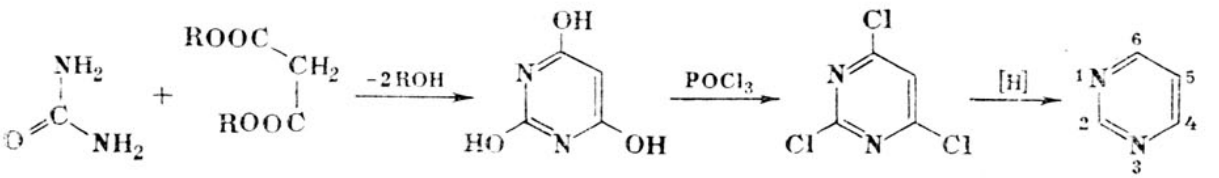
Pirimidina (1,3-diazina)



Pirazina (1,4-diazina)

nucleici etc. și a unor medicamente de sinteză: hipnotice, barbiturice și unele sulfamide.

Pirimidina se poate sintetiza prin condensarea esterului malonic cu uree în etanol și etoxid de sodiu. Se formează acid barbituric, care prin tratare cu oxiclorură de fosfor trece în 2, 4, 6-triclorpirimidină, iar aceasta se reduce la pirimidină:

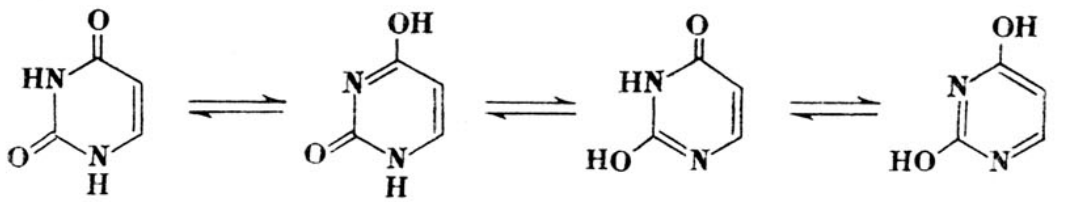


Acid barbituric

Pirimidina este un compus solid (*T.t.* 22,5°C, *T.f.* 124°C) ușor solubilă în apă, neutră dar care cu acizii formează săruri. Nu dă reacții de substituție electrofilă (ca halogenarea și nitrarea) decît dacă pe nucleu se găsesc grefate grupe OH sau NH_2. Substituția electrofilă este împiedecată de existența celor doi atomi de azot cu caracter electronegativ, care determină o scădere generală a densității electronice la grupele CH, scădere accentuată în pozițiile 2, 4 și 6:

Dintre derivații pirimidinei, hidroxipirimidinele sînt cele mai importante.

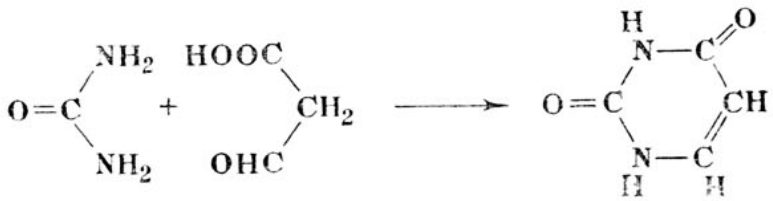
Uracilul care este *2, 4-dihidroxipirimidina* dar în același timp și 2, 4-dicetotetrahidropirimidina datorită tautomeriei lactam-lactimă: (—CO—NH— $\rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons$ —COH=N—). De fapt se presupune existența a patru forme tautomere:



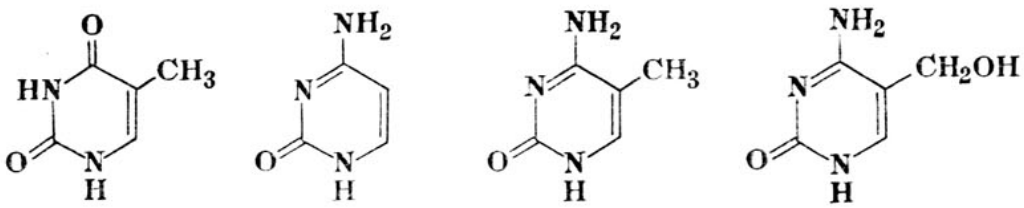
I II III IV

Existența unora dintre formele tautomere este argumentată pe cale chimică. De exemplu, metilarea la azot cu ajutorul iodurii de metil pledează pentru structura I în timp ce obținerea 2, 4-diclorpirimidinei prin tratare cu oxiclorură de fosfor este un argument pentru structura IV. De asemenea, prin metode spectroscopice se evidențiază existența atît a structurilor de lactamă cît și de lactimă.

Uracilul se găsește în celulele vii rezultînd prin scindarea hidrolitică a acizilor nucleici. Sintetic se poate obține prin condensarea ureei cu acid malic în prezența acidului sulfuric. Intermediar se formează acid formilacetic instabil:



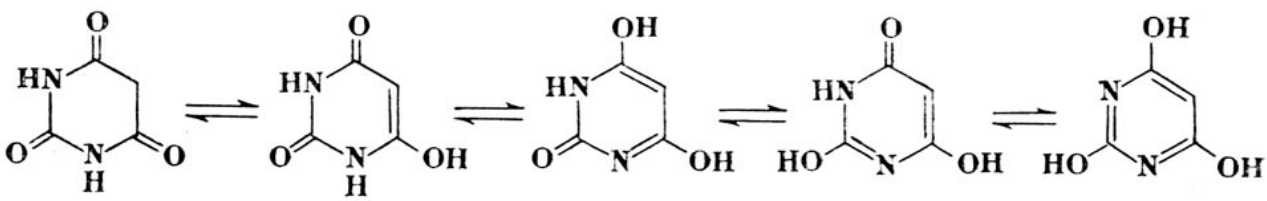
Tot prin hidroliza acizilor nucleici s-au obținut și alți derivați ai pirimidinei (numiți baze pirimidinice) care conțin grupe —OH sau —NH_2 în pozițiile 2, 4 sau 5. Acești compuși au temperaturi de fierbere ridicate datorită legăturilor de hidrogen.



Timină *Citozină* *5-Metilcitozină* *5-Hidroximetilcitozină*

Acidul barbituric care este *2, 4, 6-trihidroxipirimidina* sau tricetohexahidropirimidina, nu se găsește în natură dar se poate obține prin condensarea esterului malonic cu uree (pag. 521). Ea este o *ureidă*.

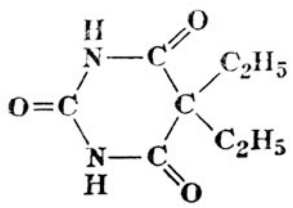
Acidul barbituric prezintă, de asemenea, tautomerie lactam-lactimă.



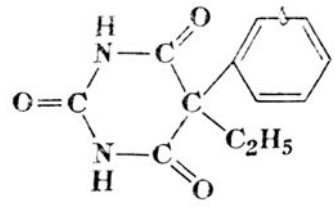
Se consideră că predomină forma lactamică deoarece prin hidroliză alcalină, acidul barbituric trece în acid malonic, dioxid de carbon și amoniac.

Caracterul său acid se datorește grupei CH_2 care, ca și în cazul acidului malonic, este reactivă. Atomii de hidrogen ai grupei $\rangle CH_2$, pot fi înlocuiți cu radicali alchil sau aril cînd rezultă derivați cu proprietăți hipnotice și sedative.

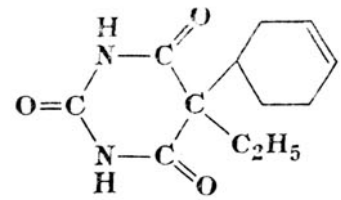
Dintre derivații acidului barbituric interes farmaceutic prezintă următorii: acidul *5, 5-dietilbarbituric* sau *barbitalul*, acidul *5-fenil-5-etilbarbituric* sau *fenobarbitalul* și *5-ciclohexenil-5-etilbarbituric* sau *ciclobarbitalul*.



Barbital



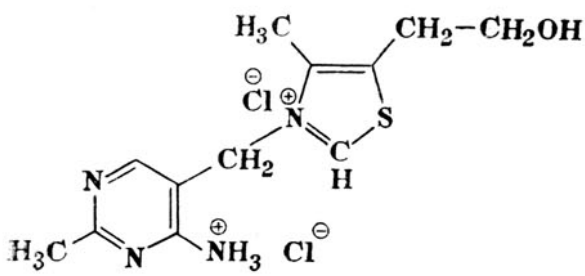
Fenobarbital



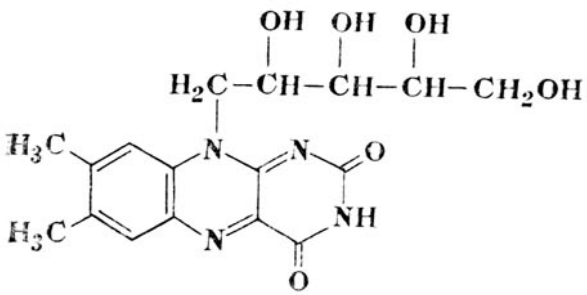
Ciclobarbital

Inelul pirimidinic intră și în structura *vitaminelor* B_1 și B_2.

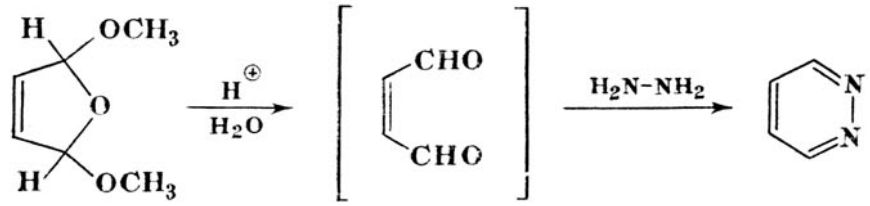
Viztamina B_1, (tiamină) face parte din complexul de *vitamine B* ce se găsesc în drojdia de bere, tărîțele cerealelor, în ficat etc. Se obține sintetic, deoarece este mult folosită (ca sare cuaternară de tiazoliu) în terapeutică. Esterul ei cu acidul pirofosforic, este coenzima numită *carboxilază*, care are rol în metabolismul hidraților de carbon. Lipsa *vitaminei* B_1 provoacă modificări ale concentrației acidului piruvic, produs intermediar în metabolismul hidraților de carbon, care are drept consecință tulburări ale unor procese din celule.



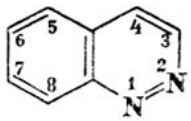
Vitamina B_2 (riboflavina) se găsește în cantități mici în toate celulele plantelor și animalelor. Este un factor important al creșterii intrînd în constituția unor enzime cu rol fundamental în funcționarea organismului.



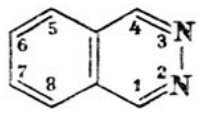
Piridazina (*T.f.* 205°C) este diazina cea mai puțin importantă. Ea poate fi considerată ca dihidrazona aldehidei maleice care nu se cunoaște, fiind instabilă. Se cunoaște însă 2,5-dimetoxi-2,5-dihidrofuranul care se comportă ca un acetal ciclic al aldehidei maleice ce prin hidroliză trece în aldehidă maleică. Aceasta se condensează cu hidrazina:



Benzopiridazinele, cinolina și ftalazina sînt importante pentru derivații lor cu activitate chimioterapică. Ele nu s-au identificat în produși naturali.

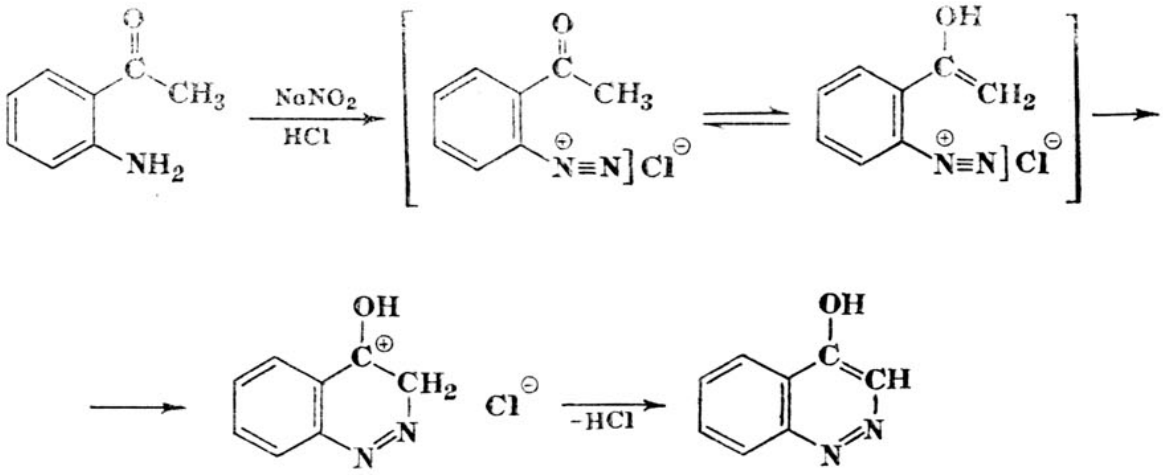


Cinolina
Benzo[c]piridazină *



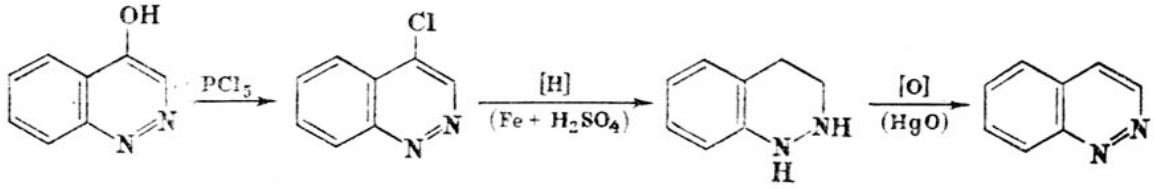
Ftalazina
Benzo[d]piridazină

Derivații cinolinei se obțin din săruri de diazoniu care au grupe nesaturate în poziția *orto*, de exemplu o-aminoacetofenone diazotate:



Ciclizarea se produce în urma atacului electrofil al cationului diazoniu la legătura dublă C=C creată în urma enolizării grupei carbonil.

Din 4-hidroxicinolină, prin reacții succesive incluzînd reducerea și oxidarea, se poate obține cinolina:

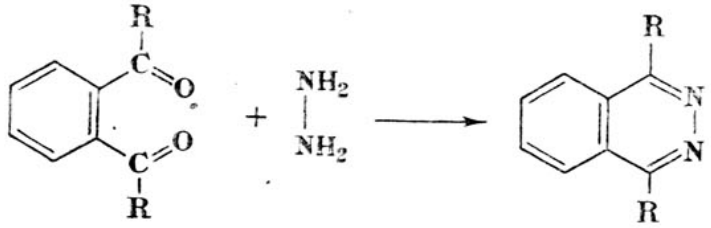


Cinolina (*T.t.* 38—39°C) este o bază slabă cu miros de chinolină. La oxidare se rupe inelul benzenic, inelul piridazinic fiind mai rezistent. Substituția electrofilă se produce preferențial pe inelul benzenic iar substituția nucleofilă pe inelul piridazinic.

---

* Pozițiile unde are loc sudarea nucleelor se indică în paranteze pătrate prin litera care desemnează laturile nucleului de bază.

Ftalazine substituite în pozițiile 2,4 se pot obține plecînd de la *o*-diacilbenzen prin condensare cu hidrazină:



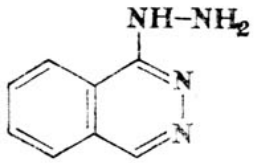
plecînd de la *o*-ftalaldehidă (R=H) se obține ftalazină.

Ftalazina, care se prezintă sub formă de cristale slab galbene (*T.t.* 90°C) este o bază mai puternică decît cinolina, datorită depărtării mai mari a atomilor de azot de nucleul benzenic. Bazicitatea ridicată permite formarea de săruri cuaternare de ftalazoniu (la tratarea cu halogenuri de alchil).

Cu agenți oxidanți puternici este distrus nucleul benzenic, cel piridazinic rezistînd oxidării.

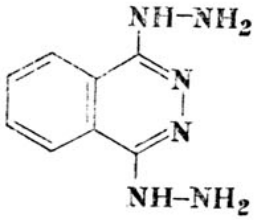
Prin reducerea cu Zn și HCl se rupe inelul piridazinic cu formarea diclorhidratului α, α'-diamino-*o*-xilenului.

La atacul electrofil al hidrazinei asupra derivaților 1-halogenați rezultă hidrazinoftalazina, *apresolina*, folosită în terapeutică pentru acțiunea sa hipotensivă:



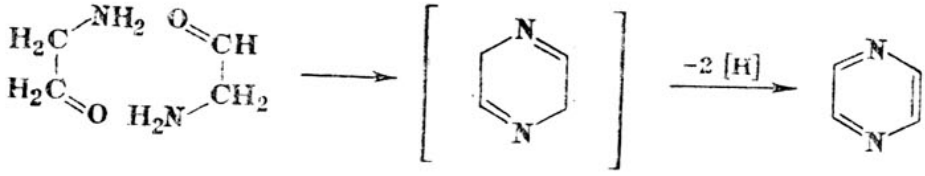
Apresolina

1, 4-**Dihidrazinoftalazina denumită nepresol** (sintetizată la ICCF-București, după o metodă originală) are de asemenea acțiune antihipertensivă:



Nepresol

Pirazina (*T.t.* 57°C), și derivații ei se pot obține prin autocondensarea în mediu bazic a α-aminoaldehidelor sau α-aminocetonelor și oxidarea (chiar cu oxigenul din aer) a produsului de condensare. De exemplu:



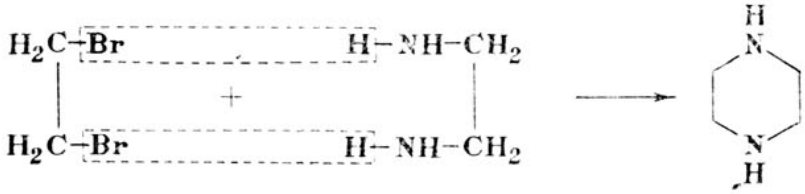
Dihidropirazină *Pirazină*

Pirazina are un caracter aromatic pronunțat, marcat de bazicitatea ei redusă și de rezistența la oxidare.

Prin reducere cu sodiu și alcool, pirazina trece în *hexahidropirazină* sau *piperazină*.

Piperazină

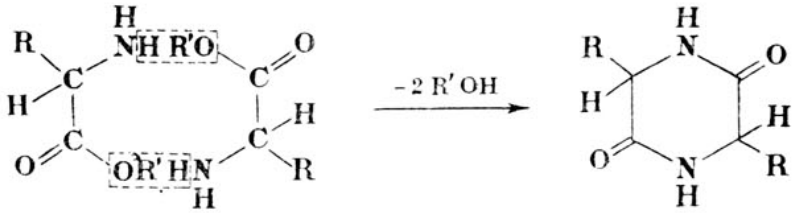
Piperazina se mai poate obține și prin condensarea dibrometanului cu etilendiamină, reacție care îi dovedește și structura:



Piperazina este un compus cristalin (*T.t.* 104°C) ușor solubilă în apă, cu caracter pronunțat bazic.

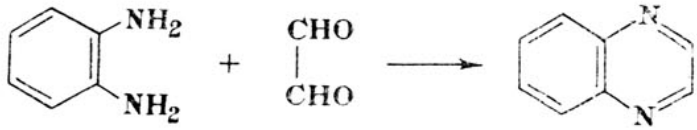
Datorită faptului că piperazina formează săruri solubile cu acidul uric, a fost folosită în tratamentul gutei. Are acțiune antihelmintică (fiind eficace împotriva diverșilor oxiuri și ascarizi).

2, 5-**Dicetopiperazinele** sînt importante întrucît intră în constituția substanțelor proteice și pot fi folosite în sinteza polipeptidelor. Ele pot fi considerate ca „anhidride" ale α-aminoacizilor și se pot forma cu ușurință din ei (pag. 388) sau din esterii lor:



di-R-Dicetopiperazină

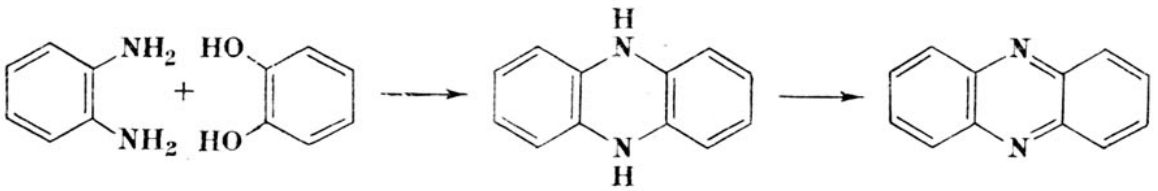
Benzopirazina (Chinoxalina) (*T.t.* 27°C) se poate obține prin condensarea *o*-fenilendiaminei cu compusul disulfitic al glioxalului.



Chinoxalină

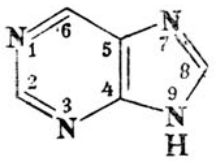
Dibenzopirazina (fenazina) intră în constituția unor produși naturali cu acțiune antibiotică. Se obține prin condensarea *o*-fenilendiaminei cu pirocatechină. Produsul rezultat (dihidrofenazina) pierde ușor doi atomi de hidrogen trecînd în fenazină.

De asemenea rezultă fenazina prin condensarea *o*-chinonelor cu *o*-diamine aromatice.



Grupa purinei

Purinele sînt o grupă mare de compuși care conțin un inel identic cu al acidului uric și care sînt considerați derivați ai purinei.



Purina

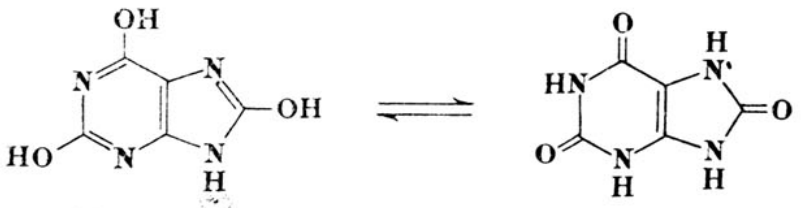
Purinele rezultă prin hidroliza acizilor nucleici alături de pirimidine, o pentoză și acid fosforic.

Purina a fost identificată în ciuperca Agaricus nebularis sub forma unei glicozide, (β-Δ-ribofuranozil-9-purina) numită *nebularină*. Se poate obține prin sinteză plecînd de la acidul uric (prin transformarea sa în triclorpurină și reducerea acesteia).

Purina este o substanță cristalină, greu solubilă în apă, neutră, cu caracter aromatic.

Acidul uric, care este 2, 6, 8-*trihidroxipurina,* sau *2, 6, 8-tricetohexahidropurina,* se găsește în cantități mici în corpul omenesc și al altor mamifere ca produs al metabolismului azotat. El se poate depune la încheieturi, provocînd guta, sau sub formă de calculi în rinichi, ca săruri (acide) de sodiu și amoniu. Urații neutri sînt mai solubili decît cei acizi. Acidul uric este un compus cristalin incolor, puțin solubil în apă, cu proprietăți acide.

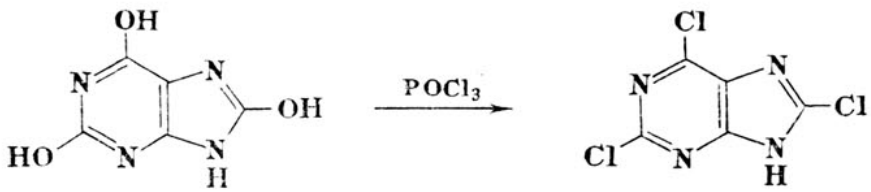
În diferite reacții se manifestă într-una din cele două forme tautomere:



2,6,8-Trihidroxipurină *2,6,8-Tricetohexahidropurină*

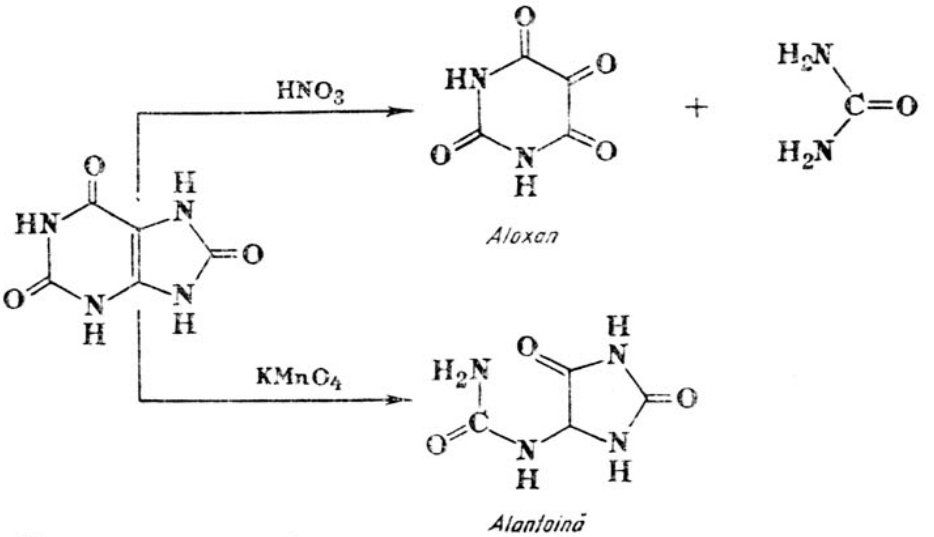
Hidrogenul poate fi legat la unul din atomii de azot din pozițiile 7 sau 9 datorită tautomeriei azolilor.

Spectrele *IR* ale acidului uric corespund formei lactamice, deși acidul uric reacționează, de exemplu, cu oxiclorura de fosfor în formă lactimică:



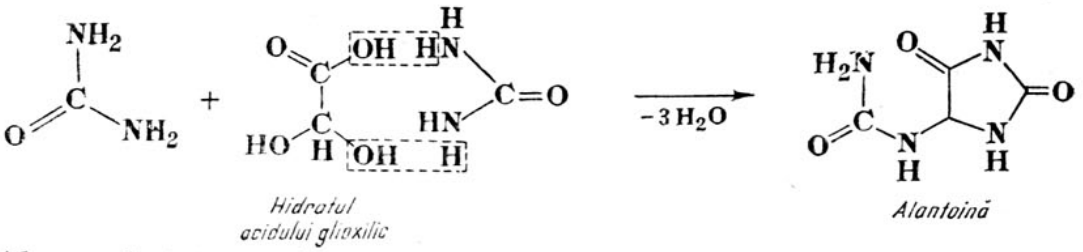
2,6,8-Triclorpurină

În mediu acid, acidul uric este oxidat de diferiți oxidanți (ca de exemplu, acidul azotic) la *aloxan* și uree:

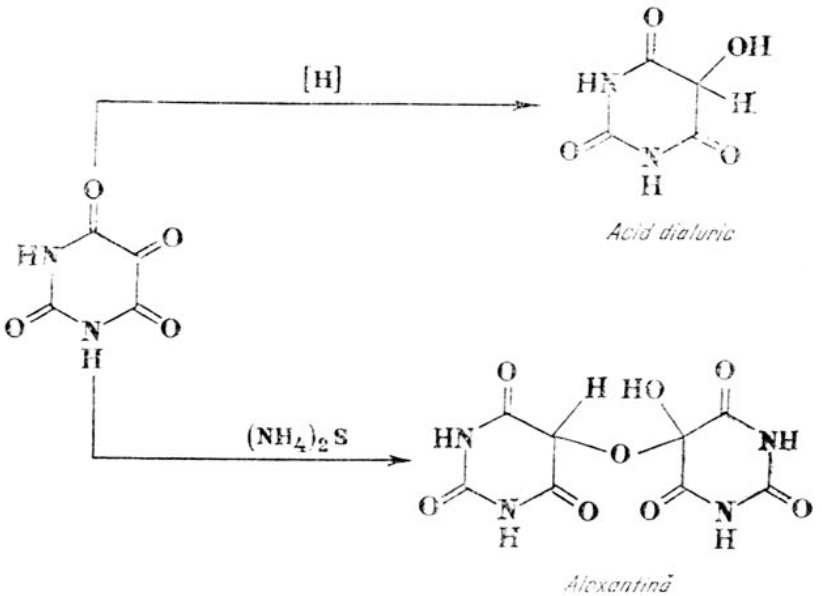


În mediu neutru sau alcalin permanganatul de potasiu atacă inelul pirimidinic, inelul imidazolic rămînînd nealterat, se formează *alantoina*.

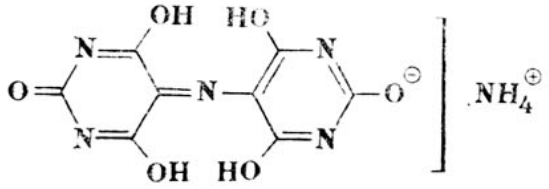
Oxidarea acidului uric la aloxan și alantoină este o dovadă a structurii sale. Structura alantoinei a fost confirmată și de sinteza sa din acid glioxilic și uree.



Aloxanul, tetracetohexahidropirimidina, care este ureida acidului mesoxalic, este ușor solubil în apă din care cristalizează cu patru molecule de apă. Prin reducere energică se transformă în *acid dialuric*, iar prin reducere blîndă trece într-o combinație moleculară a unei molecule de aloxan cu o moleculă de acid dialuric numită *aloxantină*.



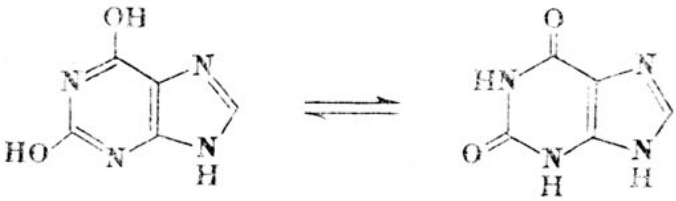
Aloxantina rezultă și prin oxidarea acidului uric. Se găsește în unele plante (ca bob, măzăriche).



Murexid

Cu amoniacul aloxantina formează un compus roșu-purpuriu numit *murexid* care este sarea de amoniu a acidului purpuric. Formarea murexidului servește la identificarea purinelor, care în prealabil sînt oxidate (cu acid azotic diluat) pînă la aloxantină.

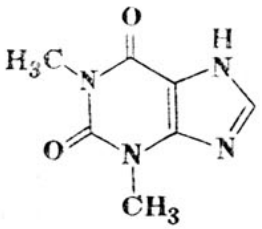
Xantina, care este *2, 6-dihidroxipurina* sau *2,6-dicetotetrahidropurina,* se găsește în cantități mici alături de acidul uric (în sînge, urină și calculi renali):



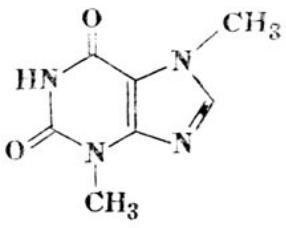
Xantina

Xantina este un compus cristalin, care se descompune înainte de topire, puțin solubilă în apă. Avînd proprietăți slab bazice formează cu acizii minerali săruri ușor hidrolizabile. De asemenea, formează săruri și cu metalele alcaline. Prin oxidare trece tot în aloxan și uree.

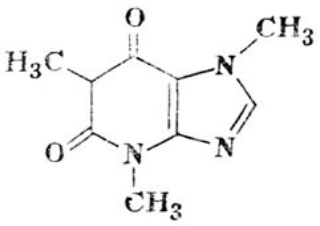
Xantinele metilate la azot se găsesc în unele plante:



Teofilină



Teobromină



Cofeină

Teofilina, 1, 3-**dimetilxantina,** care se găsește în frunze de ceai, este un compus cristalin (*T.t.* 268°), incoloră, puțin solubilă în apă, cu acțiune diuretică și de stimulare a sistemului nervos central.

Teobromina, 3, 7-**dimetilxantina,** care se găsește în boabele de cacao, este un compus cristalin (*T.t.* 351°C), solubilă în apă la fierbere, cu gust amar. Este folosită ca diuretic.

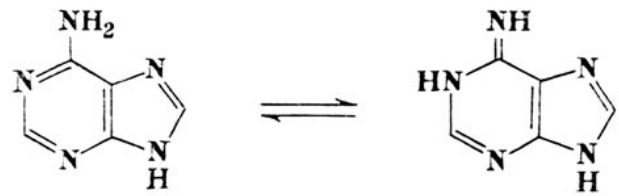
Cofeina, 1, 3, 7-**trimetilxantina** care se găsește în boabele de cafea (pînă la 1,5%) și în frunzele de ceai (în cele uscate pînă la 5%) în nucile de cola (3%) și în cacao, este un compus solid ce cristalizează cu o moleculă de apă. Încălzită pierde apa de cristalizare și se topește (236,5°C), în același timp sublimînd. Este puțin solubilă în apă (2,1 g la 100 ml apă). Are gust amar. Este folosită în terapeutică pentru acțiunea sa stimulatoare asupra sistemului nervos central și acțiunea asupra aparatului cardiovascular.

Hipoxantina, 6-**hidroxipurina,** rezultă ca și xantina la hidroliza acizilor nucleici.

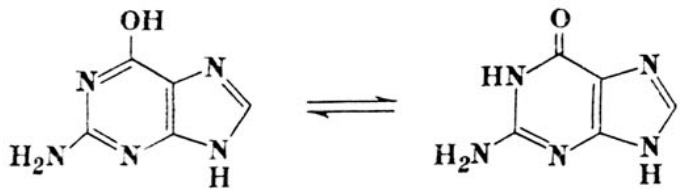
Poate exista în două forme tautomere:

Are caracter amfoter (formînd săruri atît cu metalele cît și cu acizii, săruri care nu hidrolizează).

Adenina, 6-**aminopurina** și **guanina,** 2-**amino**-6-**hidroxipurina** se găsesc în mod constant în toți acizii nucleici (pag. 534). De asemenea, se găsesc și libere în cantități mici în lumea vegetală și animală.



Adenină



Guanină

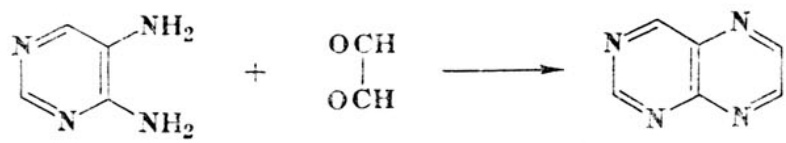
Adenina care a fost descoperită în pancreas (K o s s e l, 1885) a primit denumirea după cuvîntul grecesc ἀδήν care înseamnă glandă. Ea intră în constituția unor enzime importante.

Guanina a fost izolată pentru prima oară (U n g e r 1844) din excrementele păsărilor (guano) după care a fost denumită. Ea este prezentă în pielea și solzii peștilor, reptilelor și amfibiilor cărora le conferă o strălucire deosebită.

Pteridine

Pteridinele sînt compuși în molecula cărora se găsește un inel pirimidinic condensat cu un inel pirazinic. Sînt puțin răspîndite în natură.

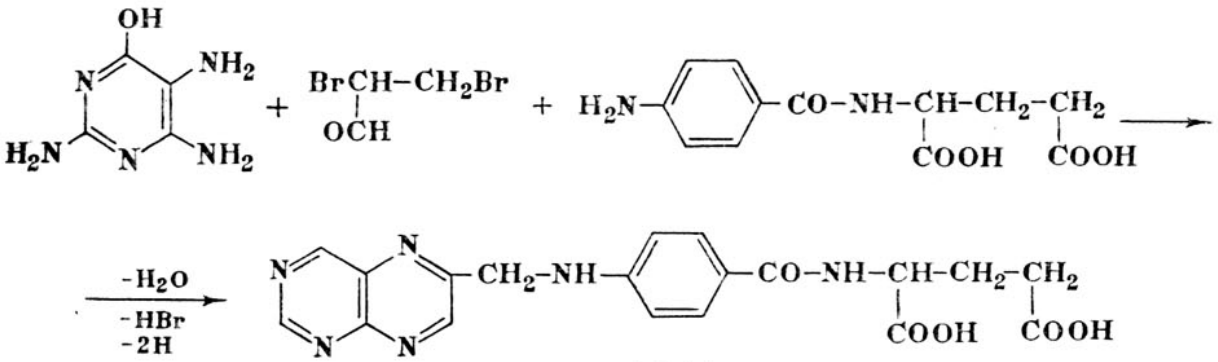
Pteridina (*T.t.* 139,5°C) a fost obținută prin condensarea 4,5-diaminopirimidinei cu glioxalul:



Hidroxipteridinele și aminopteridinele prezintă, ca și pirimidinele și purinele tautomerie lactam-lactim.

Acidul pteroilmonoglutamic (acid folic) are molecula constituită dintr-un nucleu pteridinic, un rest de acid *p*-aminobenzoic și un rest de acid glutamic. Se întîlnește în frunzele de spanac, sparanghel, lăptuci și în diferite organe ale mamiferelor ca de exemplu, ficatul, avînd rol în stimularea creșterii unor bacterii și a producerii globulelor roșii.

Structura moleculară a acidului folic a fost dovedită prin degradare și prin sinteză, care a constat în condensarea 2, 4, 5-triamino-6-hidroxipirimidinei cu acroleina bromurată și cu acidul *p*-aminobenzoilglutamic.

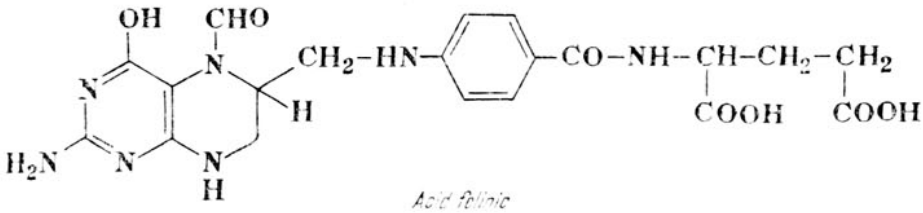


Acid folic

Cea mai mare cantitate de acid folic necesar organismului este sintetizată de flora intestinală.

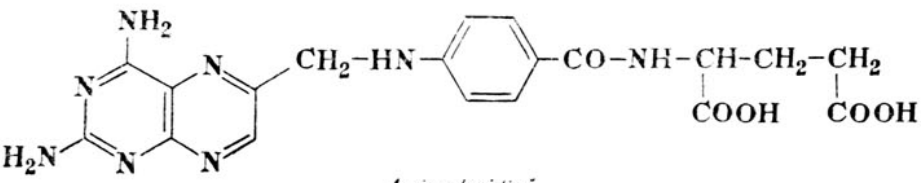
Acidul folic se prezintă sub formă de cristale aciculare de culoare galbenă-portocalie care nu au o temperatură netă de topire, la încălzire peste 250°C descompunîndu-se. Este insolubil în apă rece, eter, acetonă și benzen, dar este solubil în soluții de acizi minerali sau de hidroxizi alcalini cu care formează săruri. Se folosește la combaterea unor forme de anemie provocată de malnutriție, alcoolism, leziuni hepatice, graviditate etc.

În organism acidul folic este transformat în acid tetrahidrofolic din care iau naștere mai mulți compuși, cel mai important fiind acidul 5-formil-5, 6, 7, 8-tetrahidropteroiglutamic denumit și *acid folinic*.



Acid folinic

S-a constatat că diviziunea celulelor din organism este condiționată de prezența acidului folinic și că este oprită de *aminopteridină*:



Aminopteridină

Aminopteridina, antagonist al acidului folic, este folosită la combaterea leucemiei acute.

Nucleul pteridinic se găsește și în structura moleculei de *vitamină* B_2 (pag. 523).

19.10. ACIZI NUCLEICI

În nucleele celulelor se găsesc nucleoproteide, care prin hidroliză menajată se disociază în proteine și acizi nucleici.

Polinucleotidele sau acizii nucleici sînt compuși complecși macromoleculari a căror masă moleculară atinge cîteva zeci de milioane.

S-a constatat că *acizii nucleici* izolați din timus, care predomină în nucleele celulelor, sînt diferiți de cei izolați din drodjdia de bere, care predomină în citoplasmă. Primii conțin în molecula lor dezoxi-*D*-riboză și au fost denumiți *acizi dezoxiribonucleici* sau prescurtat *ADN*, iar cei din urmă *D*-riboză și au fost denumiți *acizi ribonucleici* sau *ARN*.

Prin hidroliza blîndă cu amoniac diluat a acizilor nucleici rezultă unități structurale constituite din cîte o singură moleculă de bază, pentoză și acid fosforic. Unitățile structurale sînt denumite *mononucleotide*. Prin hidroliza mai pronunțată cu amoniac mai concentrat se pune în libertate acidul fosforic și compuși formați dintr-o bază cu azot și o pentoză numiți *nucleozide*.

Hidroliza acizilor nucleici se poate produce și enzimatic cum se întîmplă, de exemplu, în timpul digestiei. Nucleozidele sînt scindate în cele două componente, o pentoză și o bază cu azot.

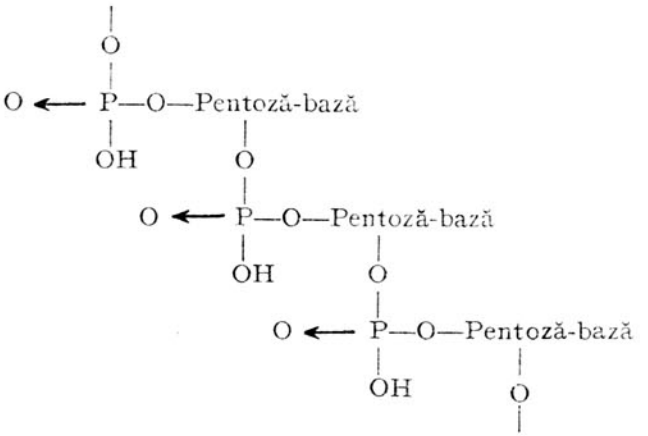
Schematic structura acizilor nucleici se poate prezenta în felul următor:

Acizi nucleici
(Polinucleotide)
↓
Mononucleotide
↓
Nucleozide + Acid fosforic
↓
Baze pirimidinice și purinice + riboză sau dezoxiriboză

Din acizi nucleici s-au izolat următoarele baze pirimidinice: citozina (C), timina (T), uracilul (U), 5-metilcizozina, 5-hidroximetilcitozina și 5-hidroximetiluracil. Primele trei se găsesc cu regularitate în toate viețuitoarele, iar celelalte trei se întîlnesc rar. De asemenea, s-au izolat trei baze purinice

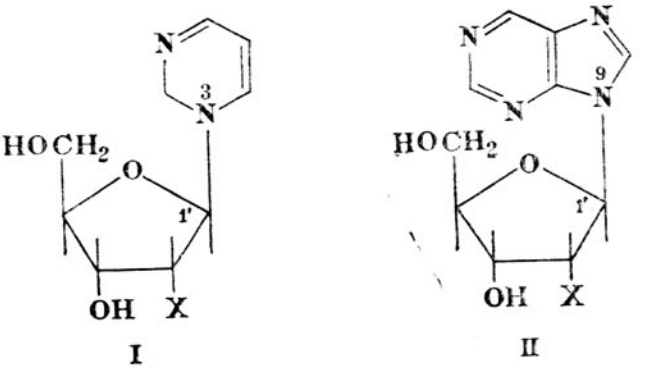
dintre care două, adenina (A) și guanina (G) se întîlnesc în toți acizii nucleici iar a treia 6-metiladenina se întîlnește rar, la anumite bacterii.

În macromoleculele de acizi nucleici, mononucleotidele sînt legate între ele prin punți formate de acidul fosforic dublu esterificat, frecvent pe de o parte cu grupa hidroxil, de alcool secundar din poziția 3 a unei molecule de pentoză, iar pe de altă parte cu grupa hidroxil de alcool primar din poziția 5 a altei molecule de pentoză din nucleotidul următor.



Grupa neesterificată a acidului fosforic imprimă acizilor nucleici un caracter acid care explică afinitatea lor pentru coloranții bazici (folosiți în tehnica microscopică) și însușirea lor de a forma săruri cu bazele minerale și organice.

În molecula acizilor nucleici, pentoza se găsește sub forma β-*D*-furanozică. Ea se leagă de molecula bazei cu azot printr-o legătură β-glicozidică de atomul de azot din poziția 3 al bazelor pirimidinice și din poziția 9 al bazelor purinice. Astfel de legături s-au pus în evidență nu numai la nucleozidele obținute prin hidroliza acizilor nucleici ci și în nucleozidele ce se găsesc libere în vitamine, coenzime etc.

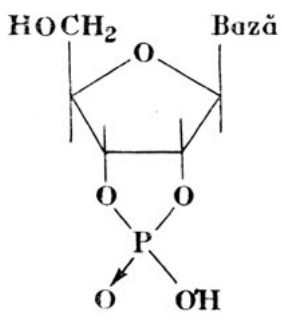


Legăturile N-glicozidice din ribonucleozide (X=OH) și dezooxiribonucleozide (X=H), pirimidinice (I) și purinice (II)

Nucleozidele primesc denumiri după numele bazei care intră în compoziția lor.

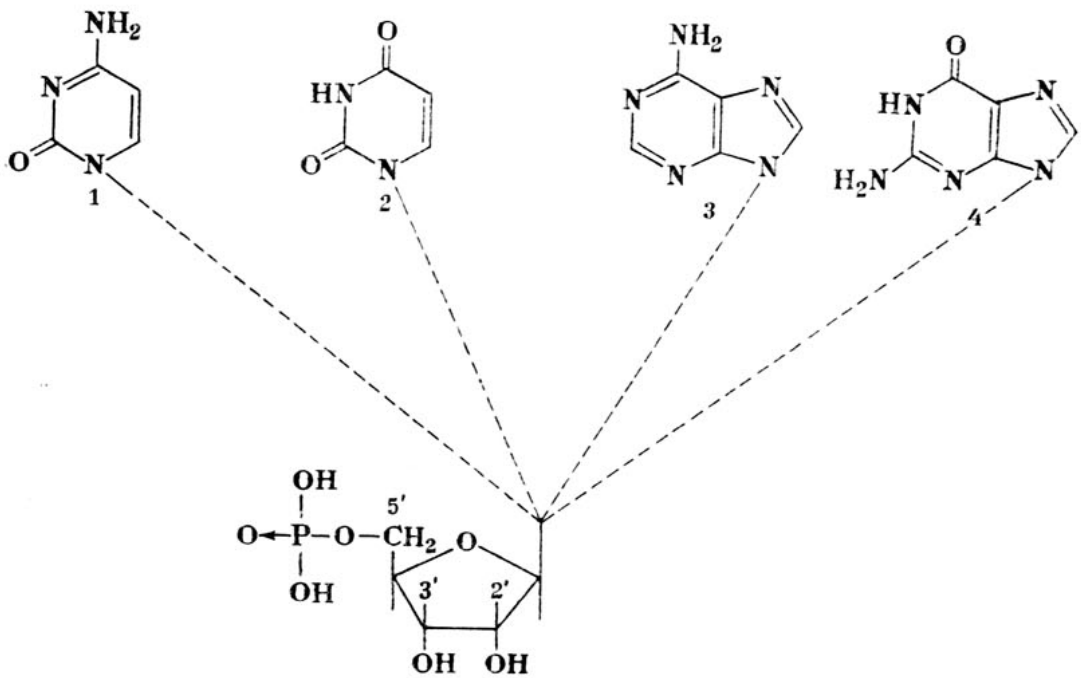
	Nucleozide	
Bază cu azot	Ribozide	Dezoxiribozide
Citozină	Citidină	Dezoxicitidină
Timină	(Timidină)	Dezoxitimidină
Uracil	Uridină	(Dezoxiuridină)
Adenină	Adenozină	Dezoxiadenozină
Guanină	Guanozină	Dezoxiguanozină

Nucleozidele esterificate cu acid fosforic sînt denumite *nucleotide*. După natura pentozei, cuprinsă în molecula lor, nucleotidele se împart în ribonucleotide și dezoxiribonucleotide, care la rîndul lor se subdivid după baza azotată în nucleotide purinice și nucleotide pirimidinice. Nucleotidele diferă între ele și prin poziția unde se realizează esterificarea grupei hidroxil, care poate fi la atomii 3′, 5′ și 2′ (numai pentru riboză). Pot exista și esteri ciclici realizați între aceeași moleculă de acid fosforic și de riboză.



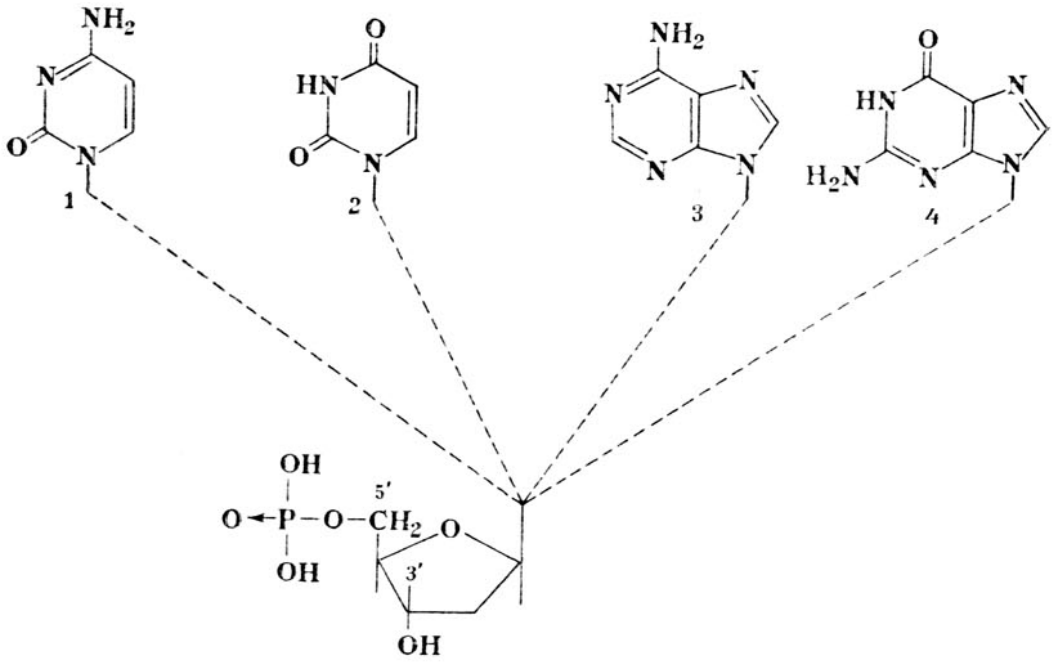
Esterificarea putîndu-se realiza la atomul de carbon 2′, 3′ sau 5′ din molecula ribozei, rezultă mai mulți izomeri care se denumesc precizînd poziția la care este legat restul fosforic. De exemplu, acid citidin-5′-fosforic, acid uridin-5′-fosforic.

Ribonucleotidele *ARN* au următoarele structuri și denumiri:



Acizii : 1-citidilic ; 2-uridilic ; 3-adenilic ; 4-guanilic

Structuri asemănătoare au și dezoxinucleotidele *ADN*:



Acizii: 1-dezoxicitidilic ; 2-dezoxiuridilic ; 3-dezoxiadenilic; 4-dezoxiguanilic

În macromoleculele *ARN* și *ADN* mononucleotidele pirimidinice alternează cu cele purinice fiind legate între ele prin punți fosfodiesterice.

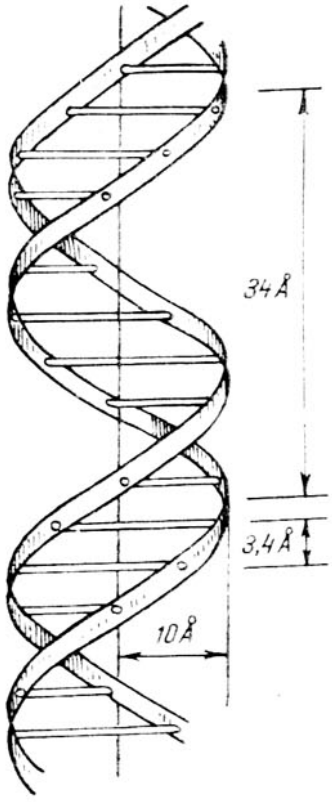


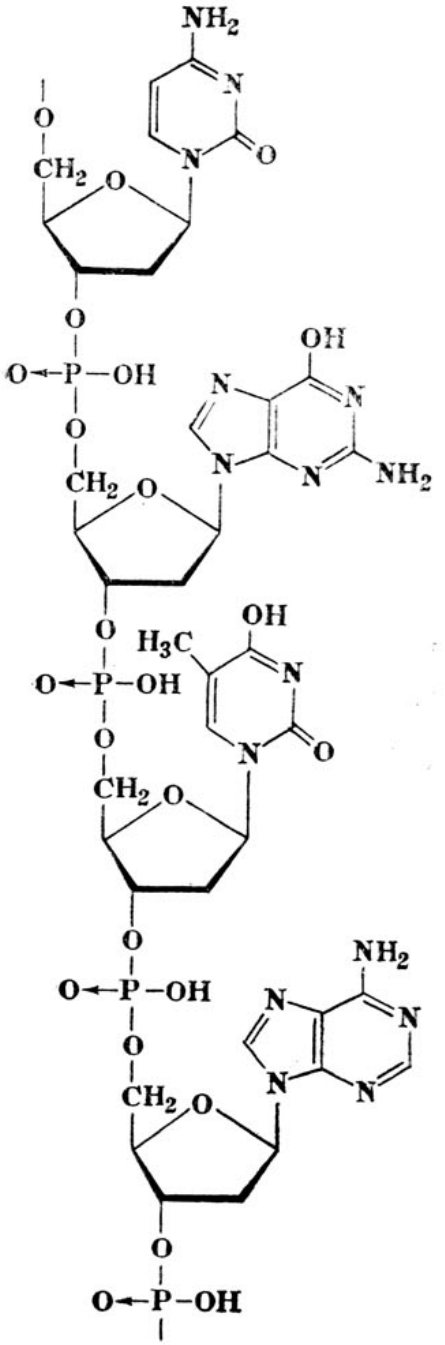
Fig. 66. Structura bicatenară helicoidală a *ADN*.

La acizii nucleici se distinge o structură primară sau monocatenară și o structură secundară bicatenară, sau de dublă elice. (Fig. 66). Structura unui segment din catena unui acid dezoxiribonucleic, reprezentată alăturat, în care sînt trecute numai patru baze cu azot, sugerează multitudinea de posibilități de succesiune a acestor baze care este specifică fiecărei specii.

Catenele *ARN* se deosebesc de cele *ADN* nu numai prin natura pentozei ce intră în constituția lor ci și prin faptul că cele de *ADN* sînt mai lungi decît cele de *ARN*.

Studiul cu raze *X* al *ADN* și *ARN* a permis stabilirea naturii grupelor terminale (ale catenelor), a configurației și conformației macromoleculare. S-a stabilit astfel natura secundară diferită a *ADN* și *ARN*. În *ADN* catenele polimere sînt dispuse în spirale paralele, cu bazele heterociclice îndreptate spre interior. Resturile de pentoză și acid fosforic se găsesc în planul spiralei alcătuind scheletul extern al moleculei. În fața unei baze pirimidinice

se găsește o bază purinică din lanțul pereche. Ele sînt legate prin legături de hidrogen, care dau stabilitate lanțului (fig. 67).



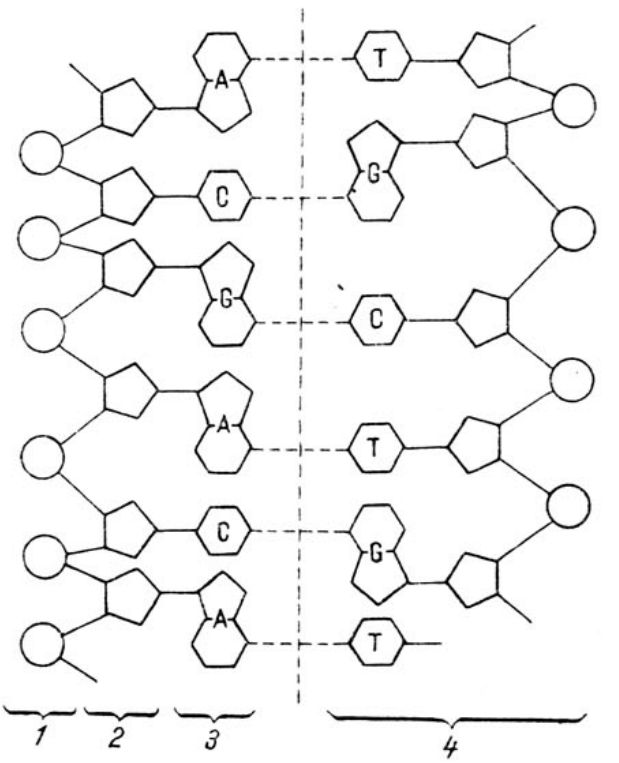


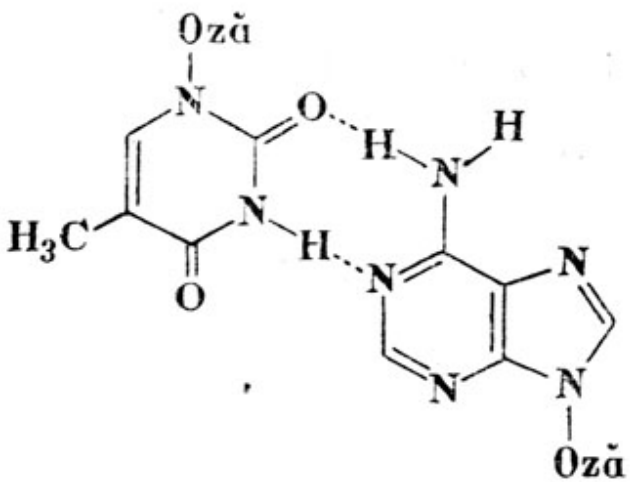
Fig. 67. Structura acizilor nucleici: două lanțuri polinucleotidice unite prin legături de hidrogen: *1* — acid fosforic; *2* — dezoxiriboză; *3* — baze cu azot; *4* — lanț polinucleotidic; *A* — adenină; *T* — timină; *C* — citozină; *G* — guanidină.

S-a pus în evidență faptul că legăturile de hidrogen nu pot exista decît între anumite baze ca adenină și timină sau guanină și citozină.

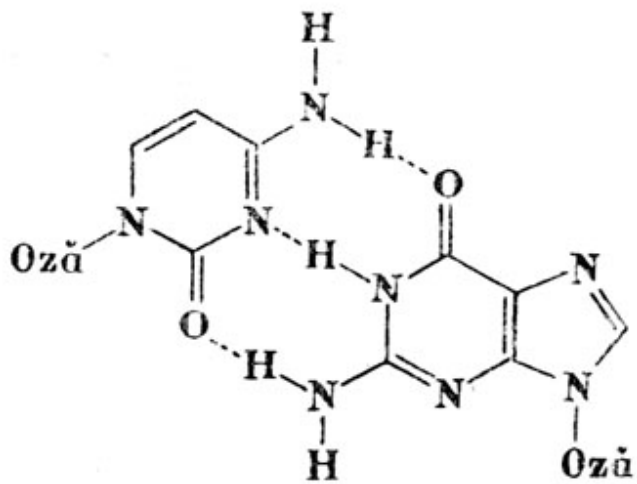
Prin calcul (folosind metoda *PPP-SCF-MO**) au fost determinate energiile de interacție ale legăturilor de hidrogen găsindu-se valori mai mari pentru cele dintre adenină-timină (A-T) și guanină-citozină (G-C) la care $\Delta H =$

* Metoda PPP, Pariser-Parr-Pople, de cîmp autocoordonat „SCF" (self consistent field), corespunzătoare unui formalism dezvoltat pentru orbitale moleculare (molecular orbitals).

$\Delta H' = -19{,}18$ kcal decît pentru cele dintre alte baze (de exemplu, pentru A-A —5,8 kcal, T-T —5,2 kcal, C-T —6,5 kcal).



Adenină-timină



Guanină-citozină

Acizii ribonucleici formează catene unice, nu duble, care au structură mai puțin regulată decît cele ale acizilor dezoxiribonucleici.

ADN constituie materialul de bază al aparatului genetic, care asigură ereditatea și variabilitatea.

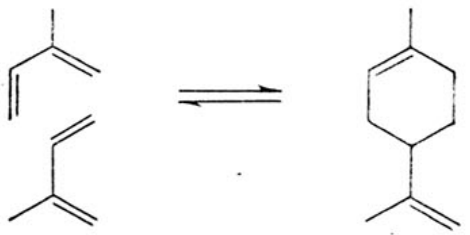
ARN iau parte la sinteza proteinelor.

De asemenea, acizii nucleici intervin în metabolismul grăsimilor.

20

COMPUȘI NATURALI CU SCHELET POLIIZOPRENIC

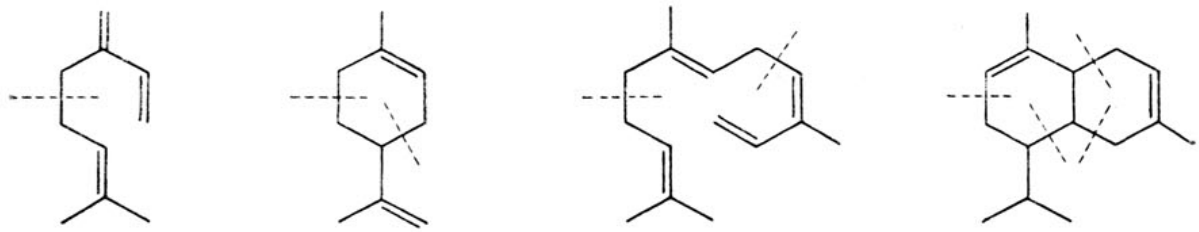
Mirosul plăcut al florilor, fructelor sau frunzelor unor plante este datorat hidrocarburilor volatile cu C_{10} sau C_{15}, numite *terpeni*, sau derivaților lor cu oxigen. Formulele moleculare ale terpenilor sînt multipli ai moleculei de izopren, $(C_5H_8)_n$. Se disting astfel monoterpeni ($C_{10}H_{16}$) și sesquiterpeni ($C_{15}H_{24}$). Tot structură poliizoprenică au și diterpenii $C_{20}H_{32}$, triterpenii $C_{30}H_{48}$, carotenii $C_{40}H_{56}$ și politerpenii cum poate fi considerat cauciucul, gutaperca și balata, $(C_5H_8)_n$. Carotenii sînt de fapt produși de dehidrogenare ai tetraterpenilor $C_{40}H_{64}$.



Izopren *Limonen*

Structura terpenilor a fost demonstrată încă din secolul trecut cînd s-a pus în evidență formarea de izopren la descompunerea termică a unui terpen (α-pinenul, $C_{10}H_{16}$) și apoi formarea unui terpen (limonenul) prin sinteză dien din izopren.

În moleculele terpenilor aciclici sau ciclici și politerpenilor se pot distinge resturile de izopren:



Mircen *Limonen* *Farnesen* *Cadinen*

20.1. TERPENOIDE

Terpenii și derivații lor cu oxigen, alcooli, aldehide, cetone și acizi au fost numiți *terpenoide*. După numărul atomilor de carbon din moleculă se disting *monoterpenoide* (sau simplu *terpenoide*) *sesquiterpenoide*, *diterpenoide* și *triterpenoide*.

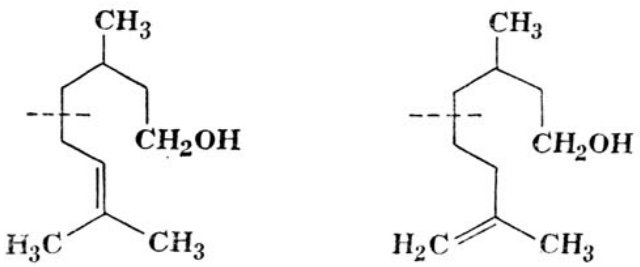
Terpenoidele și sesquiterpenoidele intră în compoziția uleiurilor eterice extrase din plante prin distilare cu vapori de apă sau cu solvenți. Compoziția *uleiurilor eterice* variază de la o specie de plante la alta și pentru aceeași specie depinde de climă. Astfel, de exemplu, uleiul de chimen izolat din fructe de *Carum carvi* conține carvonă (50—60%), (+)limonen, *dihidrocarvonă*,

carveol și *dihidrocarveol*, iar uleiul de valeriană izolat din odolean (*Valeriana officinalis*) conține acid butiric, acid valerianic, (—)camfen, (—)pinen, (—)borneol, valerianat de bornil.

Diterpenoidele și triterpenoidele se izolează din rășini vegetale și foarte puține din produse animale.

20.1.1. Monoterpenoide aciclice

Citronelolul ($C_{10}H_{20}O$) este un alcool nesaturat cu o singură dublă legătură cu miros caracteristic de lămîie, care se găsește în uleiurile eterice din mușcată și trandafiri. Este optic activ și poate exista sub forma a doi izomeri care se deosebesc după poziția dublei legături.

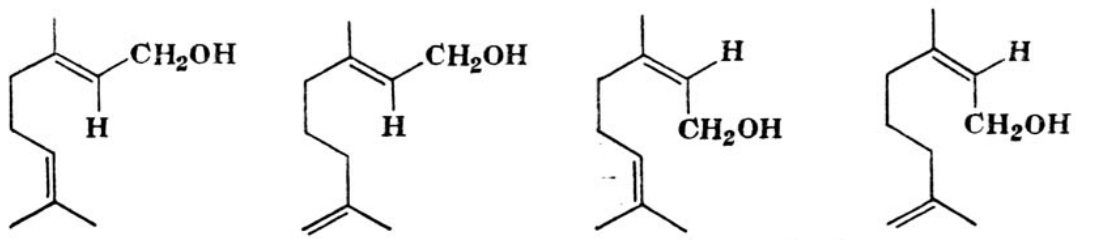


Forma izopropilidenică *Forma izopropenilică*

Citronelol

Cei doi izomeri care se găsesc în amestec, dintre care predomină cel cu formă izopropilidenică sînt greu de separat. O astfel de izomerie se întîlnește și la celelalte terpenoide aciclice.

Geraniolul și nerolul ($C_{10}H_{18}O$) sînt doi alcooli izomeri *cis-trans* cu cîte două duble legături existînd fiecare în formă izopropilidenică și izopropenilică:

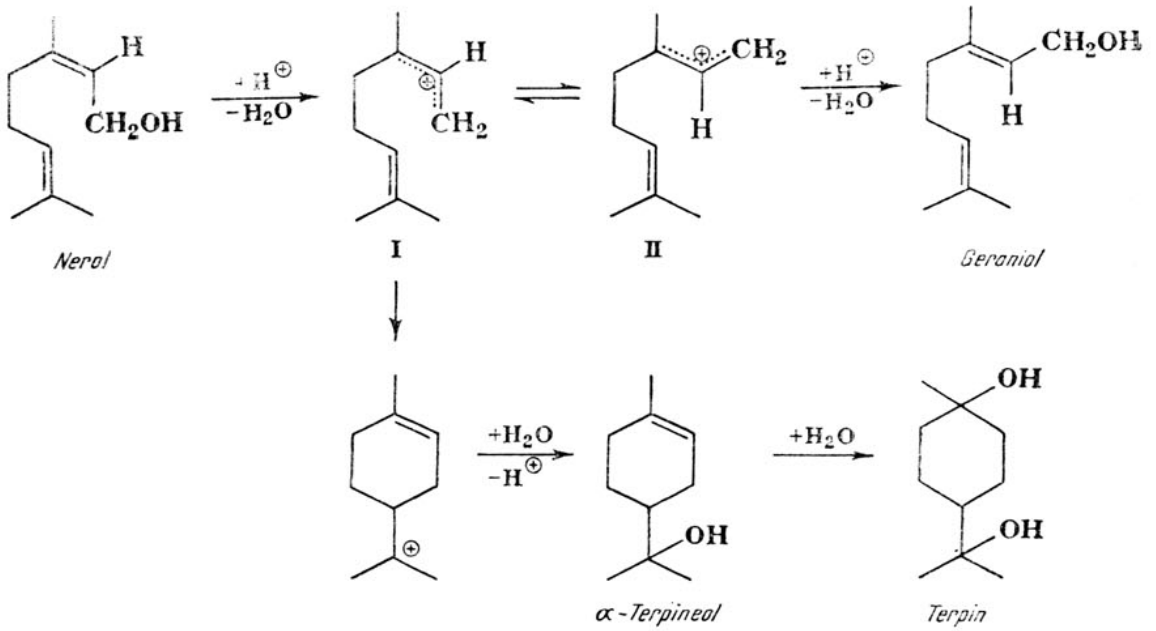


Geraniol *Nerol*

Geraniolul (*T.f.* 229—230°C) se găsește în multe uleiuri eterice, predominînd în uleiul de trandafiri, de mușcată și de citronela. El poate fi izomerizat în nerol prin încălzire cu etoxid de sodiu.

Nerolul (*T.f.* 224—225°C) se găsește în uleiul de flori de portocal amar (ulei de neroli) și de coji de portocal (ulei de bergamot). Cei doi izomeri sînt optic inactivi. În mediu acid, geraniolul și nerolul se ciclizează, trecînd în

α-terpineol, un alcool din clasa mentanului. Din reacție rezultă și *terpin* prin adiția apei la α-terpineol.



Nerolul și geraniolul trec în ionul alilic I, care apoi se ciclizează prin adiție intramoleculară la dubla legătură C=C.

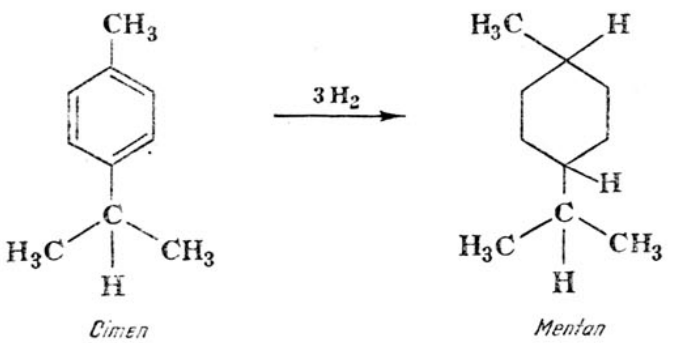
Citralul ($C_{10}H_{16}O$), care este aldehida corespunzătoare geraniolului, poate exista în două forme izomere *cis-trans* denumite citral *a* (*geranial* cu *T.f.* 118—119°C/200 mm) și citral *b* (*neral* cu *T.f.* 117—118°C/20 mm), iar fiecare formă poate avea cîte o structură izopropilidenică și una izopropenilică.

Citralul se găsește în numeroase uleiuri eterice, predominînd în uleiul de lămîi și cel de iarbă de limon.

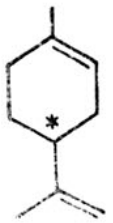
Separarea celor doi izomeri *a* și *b* se poate realiza pe cale chimică, de exemplu, prin tratarea amestecului lor cu bisulfit de sodiu sau cu acid cianacetic, viteza de reacție a citralului *a* este mai mare decît a citralului *b*.

20.1.2. Monoterpenoide monociclice

Compușii din această grupă au scheletul *p-mentanului*, o hidrocarbură ciclică saturată care se obține prin hidrogenarea cimenului:



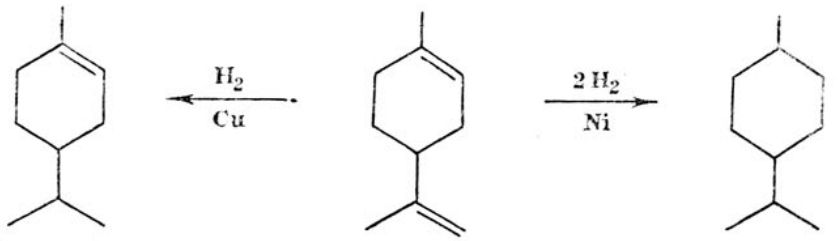
În natură se găsesc monoterpeni ciclici cu formula moleculară $C_{10}H_{16}$ numiți *mentadiene*. Dintre izomeri (14 posibili) cel mai răspîndit este limonenul.



(+)**Limonenul** se izolează din uleiul de coji de portocale și lămîi; (—)Limonenul se găsește în uleiul de ace de brad și de molid, în uleiul de mentă rusească și în unele uleiuri de terebentină, iar (±) limonenul în uleiul de camfor, de bergamot etc. Cei doi izomeri, optic activi, au miros de lămîie.

Limonenul racemic numit și *dipenten* se poate obține prin încălzirea izoprenului la 280°C (pag. 538) și rezultă la distilarea distructivă a cauciucului. În practica industrială se obține prin distilarea fracționată a uleiurilor esențiale vegetale și se purifică prin transformarea în derivatul bromurat cristalin din care se regenerează prin dehalogenare cu ajutorul zincului.

Reacțiile de adiție pot avea loc la ambele duble legături. În cazul limonenului cînd este atacată o singură dublă legătură aceasta este cea extraciclică. Hidrogenarea are loc selectiv în funcție de catalizator.



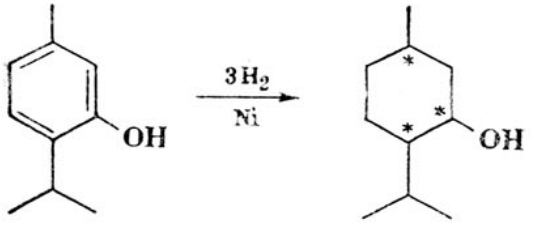
Carvomenten *p-Menten*

Monoterpenii ciclici sînt lichide, cu indice de refracție ridicat; unii au activitate optică.

Mentadienele au proprietățile chimice ale hidrocarburilor nesaturate, adiționînd hidrogen, halogeni, acizi halogenați, apă etc.

În medii slab acide are loc izomerizarea mentadienelor ca urmare a migrării dublei legături.

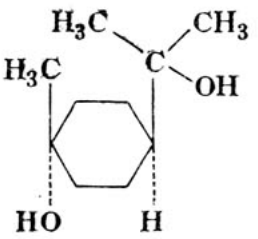
De la monoterpenii monociclici derivă o serie de alcooli și aldehide ca α-terpineolul (pag. 540), terpinul (pag. 540) mentolul și mentona.



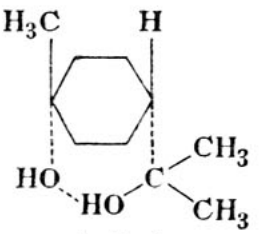
Mentolul, care se extrage din uleiul de mentă (izomerul *levogir*) se poate obține și prin hidrogenarea timolului în prezența nichelului. Prin sinteză rezultă un amestec de diastereoizomeri, care au fost separați prin recristalizarea ftalaților acizi. Unul dintre aceștia a fost scindat cu baze optic active și după hidroliză s-a obținut (+)mentol și (—)mentol.

Mentolul are proprietățile chimice ale alcoolilor secundari; se oxidează la mentonă, formează esteri etc. El se folosește ca analgezic, anestezic și antiseptic local pentru parfumarea pastei de dinți și ca aromă în industria alimentară.

Terpinul, 1, 8-**p-mentandiolul** (pag. 540) este un glicol ce poate exista sub forma a doi izomeri dintre care izomerul *cis* este cel mai stabil datorită legăturii de hidrogen intramoleculară:



trans-Terpin

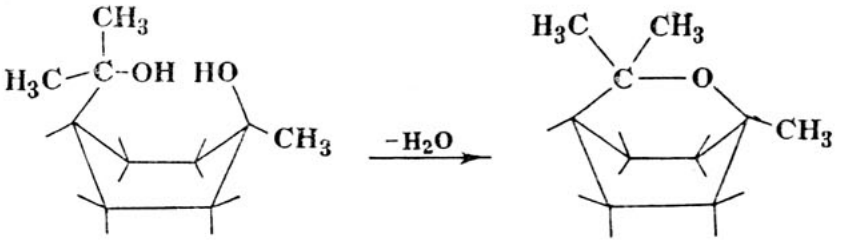


cis-Terpin

Necunoscut în stare naturală, *cis*-terpinul se obține prin hidratarea pinenului (pag. 540) în mediu acid.

Terpinul este utilizat ca modificator al secreției bronșice.

Prin deshidratarea *cis*-terpinului rezultă un eter ciclic eucaliptolul care determină adoptarea conformației baie de către inelul ciclohexanic.



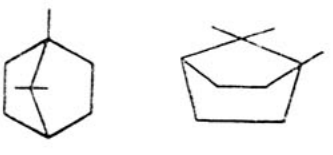
cis-Terpin *Eucaliptol*

Eucaliptolul care se extrage din esența de eucalipt este inert chimic ca toți eterii, dar formează săruri de oxoniu cu acizii minerali. Se folosește ca antiseptic.

20.1.3. **Monoterpenoide biciclice**

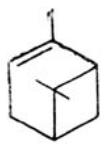
Dintre *monoterpenoidele biciclice,* cele care derivă de la hidrocarburile pinan și bornan au importanța cea mai mare. Moleculele lor pot fi reprezentate în plan și spațial astfel:

Pinan

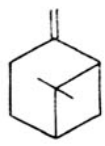


Bornan

În moleculele pinanului și bornanului se recunoaște scheletul mentanului în care însă radicalul izopropilic se găsește într-o punte intramoleculară.



α-Pinen



β-Pinen

Grupa pinanului. Din această grupă cei mai importanți reprezentanți sînt α- și β-pinenul ($C_{10}H_{16}$):

α-Pinenul se găsește împreună cu β-pinenul în diferite uleiuri eterice, cum este uleiul de terebentină, care conține 65—90% α-pinen și 20—5% β-pinen.

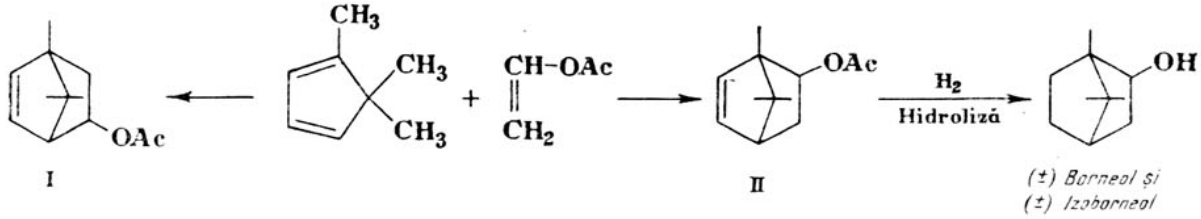
Uleiul de terebentină (*T.t.* 150—162°C) se extrage cu vapori de apă din rășina produsă de conifere numită terebentină. Reziduul rămas este numit colofoniu sau sacîz. Uleiul de terebentină este folosit ca diluant la fabricarea lacurilor și vopselelor.

α- și β-pinenul sînt folosite ca materii prime pentru obținerea camforului (pag. 544).

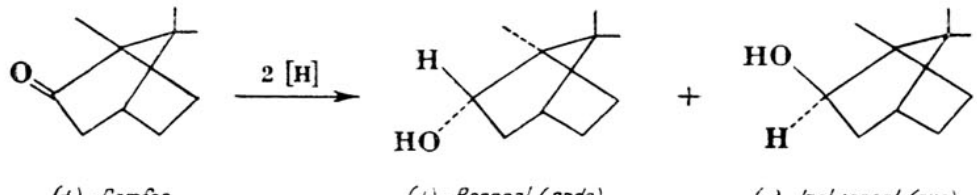
Grupa bornanului. Dintre derivații bornanului cei mai importanți sînt alcoolii izomeri, borneolul și izoborneolul și cetona biciclică, camforul.

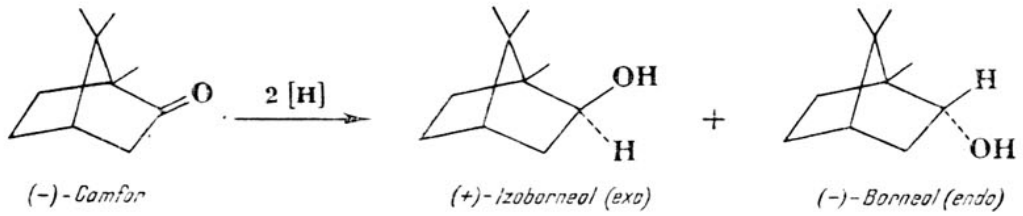
În diferite uleiuri eterice se găsește atît (+)-borneol, (—)-borneol cît și amestecul lor (±)-borneol.

(±)-**Borneolul** se poate obține printr-o sinteză dien din trimetilciclopentadienă și acetat de vinil. Din amestecul de esteri nesaturați rezultați I și II, esterul II trece după hidrogenare și hidroliză într-un amestec de (±)-borneol și (±)-izoborneol (Ac=CH_3CO):



Un amestec de borneol și izoborneol rezultă și prin reducerea camforului folosind sodiu și etanol; se trage concluzia că cei doi alcooli biciclici secundari sînt stereoizomeri, izomeri *exo-endo*.





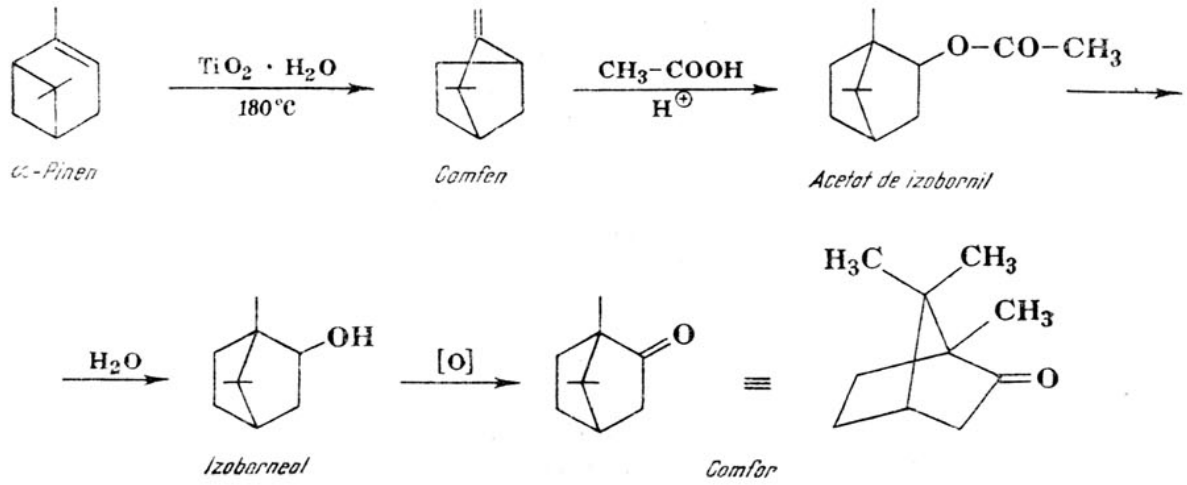
Borneolul are configurația *endo* în care grupa OH este situată în partea opusă punții izopropilidenice, iar izoborneolul configurația *exo*, cu grupa OH de aceeași parte cu puntea izopropilidenică.

Configurațiile borneolului și izoborneolului au fost deduse din date cinetice, obținute prin măsurarea vitezelor de reacție la formarea și hidroliza esterilor lor.

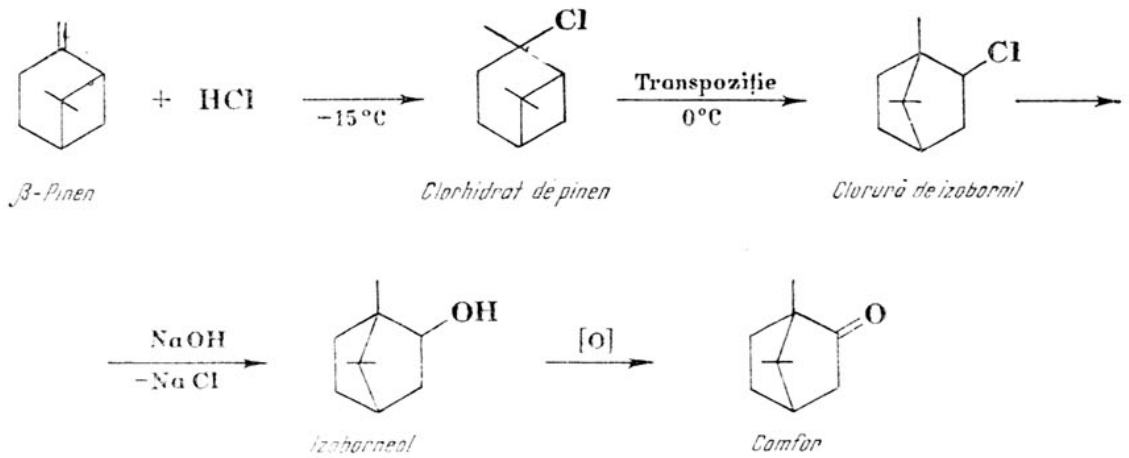
Camforul și ceilalți compuși din grupa bornanului au o punte izopropilidenică $(CH_3)_2C<$ în poziția 1,4-*cis* a ciclohexanului în formă baie. Conformația 1,4-*trans* nu este posibilă.

(+)-**Camforul** se obține, prin distilarea cu vapori de apă, din lemnul arborelui de camfor (*Cinnamomum camphora*), mult răspîndit în Vietnam, China și Taivan. După distilare camforul cristalizează; se purifică prin sublimare în prezență de fier și var.

Camforul se obține industrial din α-pinen, extras din terebentină. În prezența $TiO_2 \cdot H_2O$, care are caracter acid, se produce izomerizarea α-pinenului la camfen, iar acesta adiționează acid acetic trecînd- și în urma izomerizării — în acetat de izobornil; prin hidroliza acestuia se obține izoborneolul, care prin oxidare trece în camfor.



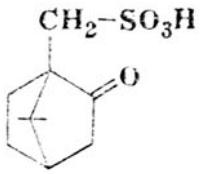
Din β-pinen se poate obține camfor prin următoarea succesiune de reacții:



Camforul este un compus solid cristalizat (*T.f.* 178°C) care sublimează ușor, puțin solubil în apă, dar solubil în solvenți organici.

Cu hidroxilamina formează oxima, iar cu 2,4-dinitrofenil hidrazina, hidrazona corespunzătoare, reacții care se folosesc la dozarea gravimetrică.

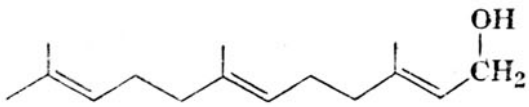
Avînd o constantă crioscopică mare, (40°C), camforul este folosit din această cauză ca dizolvant pentru determinarea maselor moleculare ale compușilor organici după *metoda* R a s t. Este puțin utilizat în terapeutică. În schimb sînt folosite sărurile acidului β-camforsulfonic obținut prin sulfonarea camforului cu acid sulfuric în prezență de anhidridă acetică.



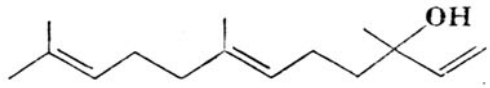
Camforul este folosit, de asemenea, ca plastifiant la obținerea celuloidului.

20.1.4. Sesquiterpenoide

Dintre *sesquiterpenoide* se întîlnesc frecvent în flori doi alcooli aciclici izomeri, farnesolul și nerolidolul ($C_{15}H_{26}O$);



Farnesol



Nerolidol

Farnesolul se găsește cu deosebire în uleiul de mărgăritărel sau în cel de flori de tei. Nerolidolul se găsește în balsamul de Peru, și în uleiul de neroli.

Farnesolul și nerolidolul există sub formă de izomeri izopropilidenici și izopropenilici similar cu monoterpenoidele aciclice:

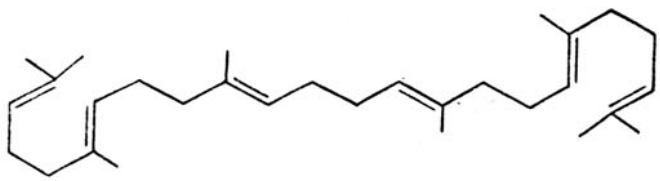
Nerolidolul se izomerizează în farnesol prin încălzire în anhidridă acetică. Pirofosfatul de farnesol este un intermediar în sinteza izoprenoidelor.

20.1.5. Diterpenoide

Unul dintre reprezentanții *diterpenoidelor* aciclice, foarte răspîndit, este *fitolul* (pag. 493) component al clorofilei.

20.1.6. Triterpenoide

Această grupă este reprezentată de o hidrocarbură numită *squalen* ($C_{30}H_{50}$) răspîndită atît în regnul animal cît și în cel vegetal; ea este un intermediar în biosinteza sterolilor.



Squolen

Molecula squalenului este formată din două jumătăți identice constituite fiecare din resturi de izopren unite „cap la coadă" și împreunate „coadă la coadă". Acest mod de construcție se întîlnește și la celelalte triterpenoide, la carotenoide și steroide.

Analiza cristalografică cu raze X a squalenului pur indică o configurație trans pentru toate dublele legături.

Squalenul este un lichid viscos cu T.f. 254°/5 mm.

Squalanul ($C_{30}H_{62}$), hidrocarbura saturată rezultată prin hidrogenarea squalenului, este folosită ca fază staționară în cromatografia de repartiție.

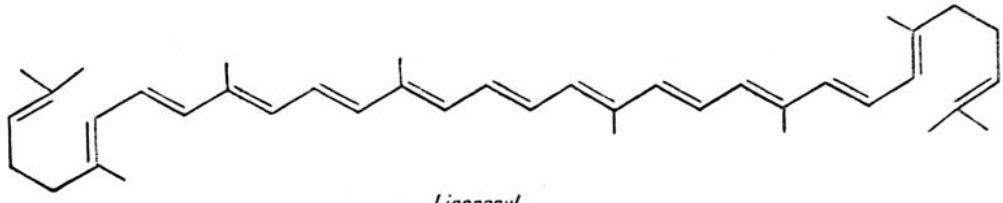
20.2. CAROTENOIDE

Carotenoidele, hidrocarburi cu $C_{40}H_{56}$ și compuși cu oxigen, se găsesc pretutindeni în regnul vegetal și animal; culoarea lor galben-portocalie, pînă la roșu este datorată numărului mare de duble legături conjugate conținute în moleculă. Prin hidrogenare culoarea dispare. Organismul animal nu sintetizează carotenoide ci le preia din produsele vegetale.

Majoritatea celor peste 80 de carotenoide, extrase din diferite plante, au în moleculă un număr de 40 de atomi de carbon. Cele cu un număr mai mic de 40 de atomi de carbon sînt produse de degradare oxidativă ale carotenoidelor propriu-zise.

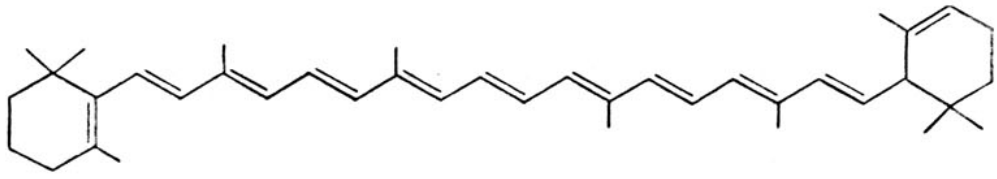
20.2.1. Hidrocarburi carotenoidice (caroteni)

Licopenul, este colorantul pătlăgelelor roșii care se găsește și în alte plante și în unele materiale animale cum sînt untul, serul sanguin și ficatul de om. Cristalele de licopen (*T.t.* 175°C) au culoare roșie-închis-violetă.



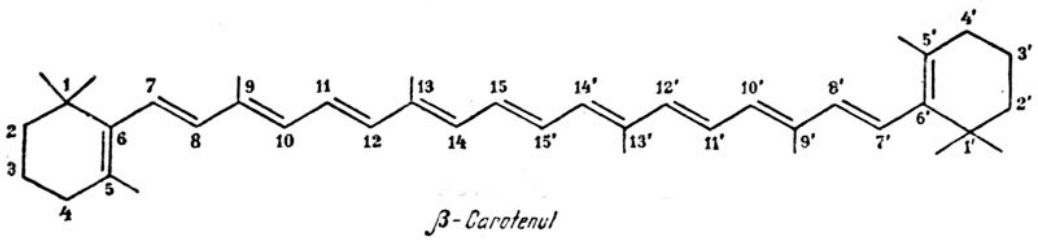
Licopenul

α-Carotenul care formează cristale de culoare violetă (*T.t.* 187°C) însoțește aproape întotdeauna în plante β-carotenul reprezentînd pînă la 25% din conținutul acestuia.



α - Carotenul

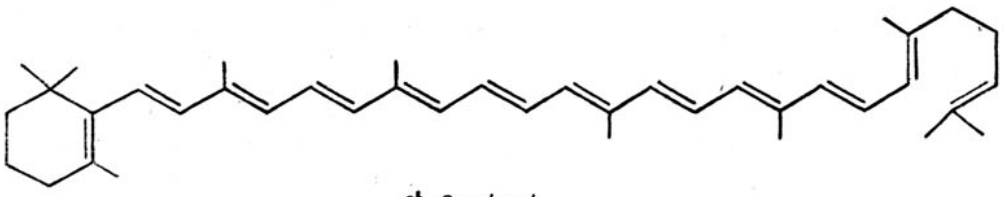
β-Carotenul, formează cristale de culoare violetă-închis sau roșie-închis (*T. t.* 183°C). Este foarte răspîndit în natură, însoțind întotdeauna clorofila. În cantități mai mari el se găsește în morcovi care datorită prezenței lui sînt colorați în portocaliu.



β-Carotenul

γ-Carotenul care formează cristale de culoare roșie cu reflexe albăstrui este întîlnit rar în natură; în morcovi se găsește în proporție de 0,1% față de β-caroten.

Una din jumătățile moleculei de γ-caroten are o structură identică cu a β-carotenului, iar cealaltă cu a licopenului.

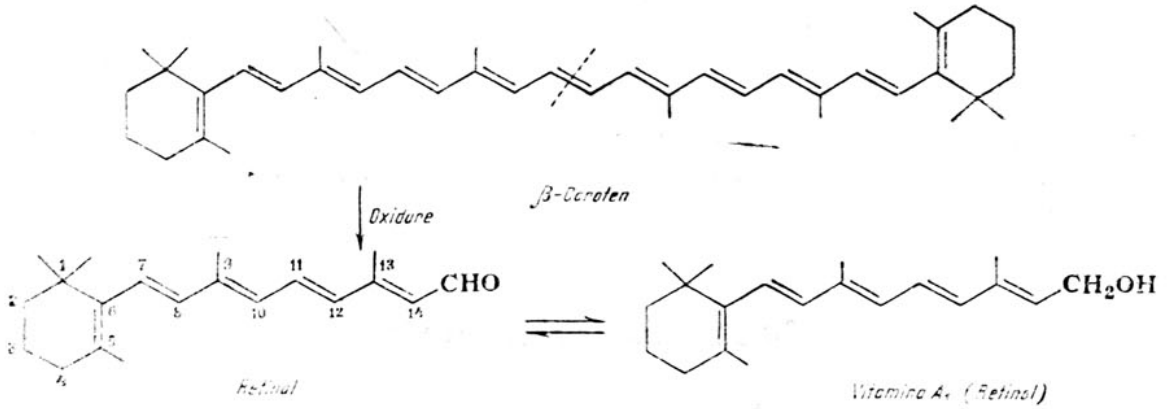


δ-Carotenul

Licopenul și carotenii sînt solubili în benzen, eter, cloroform și sulfură de carbon.

Numărul de duble legături din moleculele carotenilor s-a stabilit prin măsurarea cantității de hidrogen folosită la hidrogenarea lor. În afară de hidrogen hidrocarburile carotenoidice adiționează și halogeni. Ele se oxidează cu ușurință.

În organismul mamiferelor, cu ajutorul enzimei carotenaza, β-carotenul este scindat oxidativ la dubla legătură cuprinsă între C_{15} și C_{15}, cu formare de *vitamină* A_1; intermediar se formează aldehida vitaminei A_1 (retinal), care este redusă apoi la *vitamina* A_1.



Vitamina A_2, izolată din ficatul unor pești, conține în plus față de *vitamina* A_1, o dublă legătură între atomii de carbon 3 și 4 din nucleu.

Activitatea *vitaminelor A* este legată de dispunerea în *s-trans* a dublelor legături din catenă față de legăturile simple.

α- și γ-carotenul, datorită structurii lor, se transformă în *vitamina* A_1 cu randament de două ori mai mic decît β-carotenul.

Vitamina A_1 este necesară organismului omenesc cu deosebire în perioadele de creștere accentuată în înălțime. Ea joacă un rol important în percepția vizuală și are acțiune de reglare a metabolismului general.

20.2.2. Xantofile

Xantofilele sînt carotenoide ce conțin grupe hidroxil, care frecvent sînt esterificate cu acizi grași superiori, mai ales cu acidul palmitic.

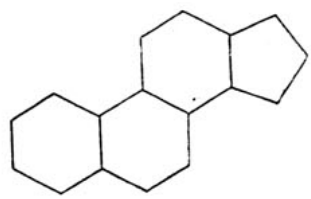
Principalele xantofile ca *criptoxantina* (3-hidroxi-β-carotenul), *zeaxantina* (3,3'-dihidroxi-β-carotenul) și *xantofila* sau *luteina* (3,3'-dihidroxi-α-carotenul) conțin una sau două grupe hidroxil.

Xantofila se găsește în plante verzi însoțind alte carotenoide și clorofila. În flori se găsește adesea ca ester. De asemenea, este întîlnită în unele țesuturi animale predominînd în gălbenușul de ou și în ovare.

Carotenoidele, care posedă un număr mare de duble legături, au numai configurație *s-trans*. Sub acțiunea catalitică a iodului se pot obține amestecuri de izomeri *cis-trans*. Izomerii-*s-cis* trec treptat în izomeri *s-trans* mai stabili.

20.3. STEROIDE

Denumirea de *steroide* este dată unui grup de compuși care au ca schelet 1,2-ciclopentanoperhidrofenantrenul, numit și steran.

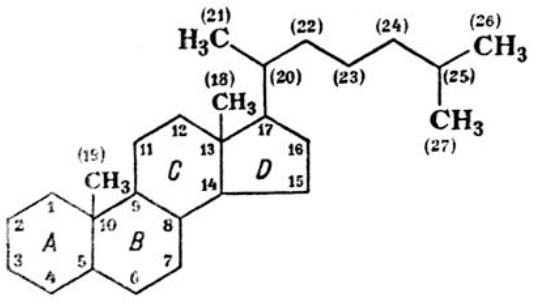


Steran

Steroidele, care sînt foarte răspîndite în natură, *se deosebesc între ele prin natura substituenților, prin configurația moleculei și prin gradul de nesaturare al celor patru inele.*

20.3.1. Stereoizomerie

Pentru prezentarea modului de numerotare a atomilor de carbon și a configurației steroidelor, poate fi luat ca exemplu *colestanul* ($C_{27}H_{48}$), hidrocarbură de la care derivă colesterolul.



Colestan

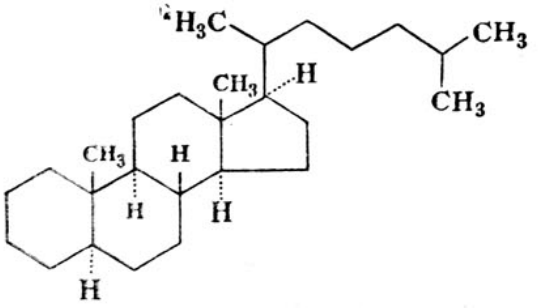
Cele patru inele ale colestanului (*A*, *B*, *C* și *D*) pot fi legate între ele, similar ca cele ale decalinei (pag. 92) în poziție *cis* sau *trans*.

După cum s-a putut constata, în aproape toate steroidele naturale inelele *B*, *C* și *D* sînt legate între ele în poziție *trans*, iar inelele *A* și *B*, în poziție *cis* sau *trans*.

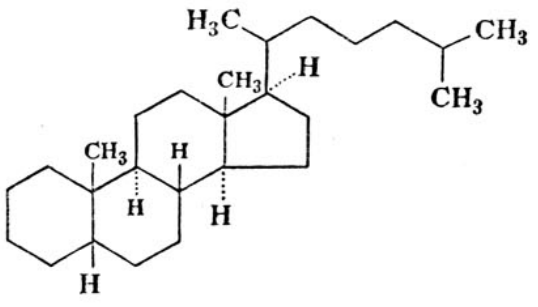
Orientarea spațială a substituenților din nucleul steroidic se raportează convențional la radicalul metil din poziția *10*, care este situat deasupra planului general al moleculei. Substituenții, care se află în poziție *cis* față de radicalul metil din poziția *10*, au orientare β și se marchează prin linii de valență pline, iar substituenții din pozițiile *trans*, au orientare α, și legăturile lor cu nucleul se notează prin linii punctate.

Grupele metil de la C_{10} și C_{13}, catena laterală de la C_{17} și atomul de hidrogen de la C_8 din molecula colestanului au orientare β; iar atomii de hidrogen de la C_9, C_{14} și C_{17}, orientare α. Se poate ușor constata că poziția radicalilor metil și a atomilor de hidrogen este alternantă, deasupra și dedesubtul planului tetraciclic.

Atomul de hidrogen de la C_5 are orientare α cînd inelele *A* și *B* fac joncțiunea în poziție *trans*, sau β, dacă se găsesc în poziție *cis*. Aceasta duce la existența a doi stereoizomeri numiți colestan și coprostan:

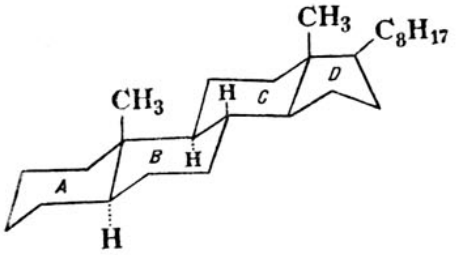


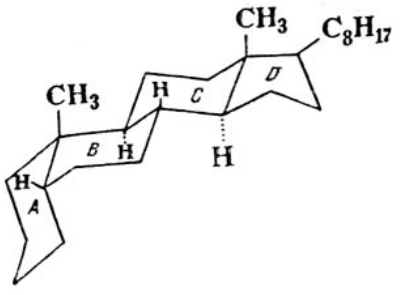
Colestan (5-α-Colestan, A/B-trans)



Coprostan (5-β-Colestan, A/B-cis)

Cei doi izomeri au următoarele configurații stereochimice în care inelele ciclohexanice au formă de scaun ca în *cis*- și în *trans*-decalină (pag. 92).





În nucleele tetraciclice ale steroidelor se află 7 centre de asimetrie (la C_5, C_8, C_9, C_{10}, C_{13}, C_{14} și C_{17}), care face posibilă existența a 128 de stereoizo-

meri. Numărul acestora crește dacă pe nuclee se găsesc substituite grupe funcționale ca de exemplu —OH, care fac să apară alți atomi de carbon asimetrici.

20.3.2. Steroli

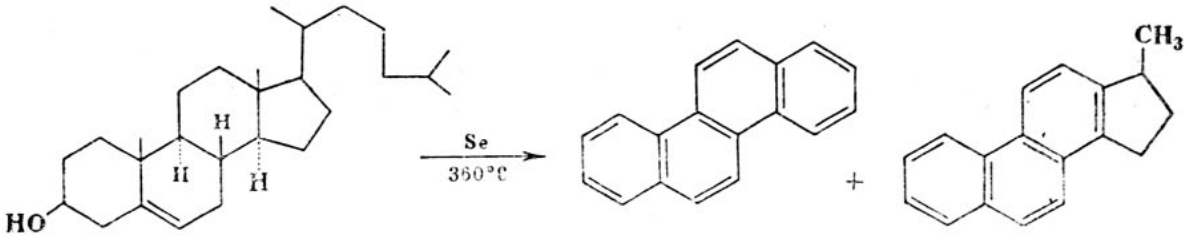
Sterolii sînt alcooli solizi, care se găsesc liberi sau esterificați cu acizi alifatici superiori în lipidele animalelor (zoosteroli) și plantelor (fitosteroli) în drojdii și fungi (micosteroli) și în bureți de mare (steroli marini).

În moleculele sterolilor se găsește o grupă hidroxil la C_3 și o dublă legătură între C_5 și C_6.

Dintre steroli, *colesterolul* și *ergosterolul* prezintă o importanță deosebită.

Colesterolul este un alcool nesaturat cu formula moleculară $C_{27}H_{45}OH$ (*T.t.* 149°C), care se întîlnește în toate țesuturile organismului animal. El intră în compoziția calculilor biliari (circa 90%) în creier, în sîngele uman (0,15—0,25 g/100 ml etc.): Colesterolul sintetizat în organism este metabolizat de enzime cu acțiune specifică.

Scheletul colesterolului a fost pus în evidență prin dehidrogenare cu seleniu cînd rezultă crisen și metilciclopentanofenantren:



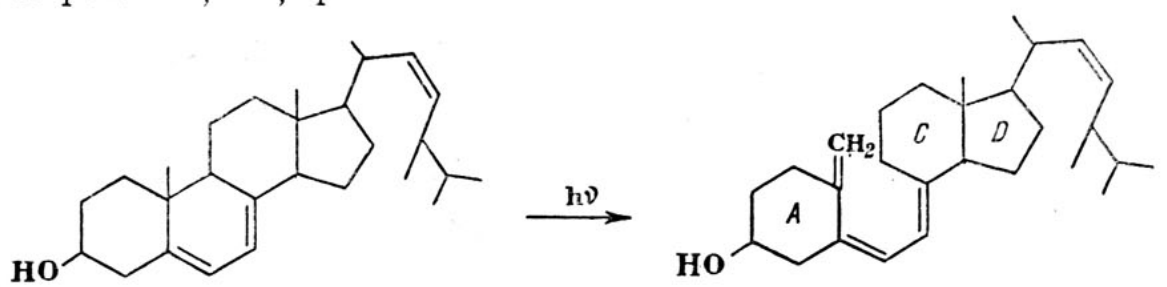
Colesterol — *Crisen* — *Metilciclopentanofenantrea*

La determinarea structurii colesterolului și a altor steroide de un mare ajutor a fost *spectrometria* de *RMN* care a pus în evidență tipul de protoni și numărul lor din moleculă.

Folosind atomi marcați s-a demonstrat că în organism colesterolul se transformă în acizi biliari, hormoni sexuali și în hormoni adrenocorticali.

Ergosterolul $C_{28}H_{44}O$ este un micosterol care se izolează din drojdie. El are o grupă metil legată la C_{24}, în plus față de colesterol. Sub acțiunea luminii ultraviolete se transformă în *vitamina* D_2 care este un izomer al ergosterolului cu configurație *transoidică* la C_6 și C_7.

Vitamina D_2 se găsește în untura de pește, lapte, gălbenuș de ou, vegetale și se poate obține și prin sinteză.



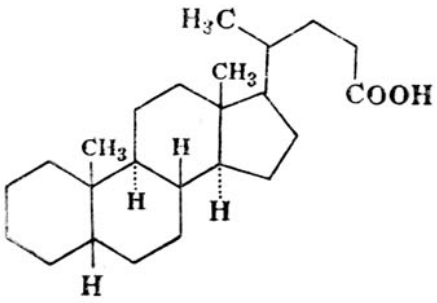
Ergosterol — *Vitamina D_2*

Vitamina D_2 (ergocalciferolul), reglează metabolismul calciului și al fosforului. Lipsa ei provoacă rahitism la copii și osteomalacie la adulți.

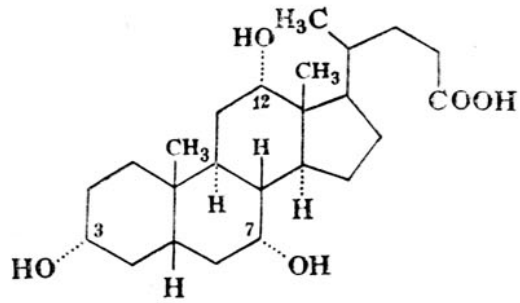
20.3.3. Acizi biliari

În fierea secretată de ficat se găsesc acizi cu structură steroidă amidifiați cu aminoacizi ca glicocolul (acizi conjugați) R'—CO—NH—CH_2—COONa și transformați în săruri de sodiu. De exemplu, din acid colic și glicocol rezultă acid glicocolic.

Acizii biliari sînt sintetizați din colesterol în ficat. Dintre acizii biliari, cei mai importanți sînt acizii *colic* (3,7,12-trihidroxicolanic), *dezoxicolic* (3,12-dihidroxicolanic) și *litocolic* (3-hidroxicolanic). Prin hidrogenarea lor rezultă același acid saturat, acidul colanic.



Acid colanic



Acid colic

Grupele hidroxil din cei trei acizi biliari au orientare α.

Sărurile de sodiu ale acizilor biliari conjugați solubilizează compuși insolubili în apă, ca acizii grași sau grăsimile, β-carotenul, *vitamina K* sau unele medicamente, facilitînd trecerea lor prin mucoasa intestinală.

20.3.4. Hormoni sexuali

Hormonii sexuali masculini și feminini, care sînt produși de glandele sexuale numite gonade și deversați apoi în sînge, sînt compuși cu oxigen cu schelet steroidic. Ei determină dezvoltarea organelor de reproducere și apariția caracterelor sexuale secundare, ca forma corpului, vocea, dezvoltarea glandelor mamare, creșterea părului, starea psihică etc.

Rolul hormonilor sexuali a fost pus în evidență prin castrarea animalelor și apoi transplantarea de glande sexuale la indivizi de același sex, cînd se stabilesc caracterele și funcțiunile sexuale specifice glandei. Aceleași rezultate se obțin prin injectarea extractelor de ovar sau de testicule.

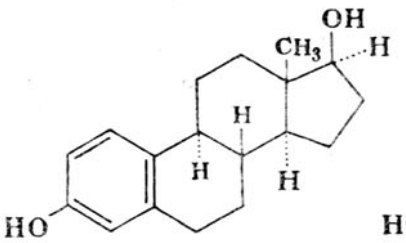
Hormonii sexuali feminini

Hormonii sexuali feminini se împart în două grupe: *estrogeni* și *gestageni*.

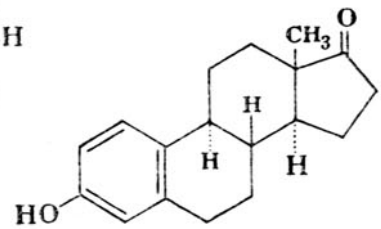
Hormoni estrogeni. Această grupă cuprinde α-estradiolul, estriolul, estrona cunoscuți sub numele de foliculină.

α-Estradiolul este principalul hormon estrogen secretat de ovar și cel mai activ, de o sută de ori mai activ decît estriolul. Estrona are o activitate intermediară.

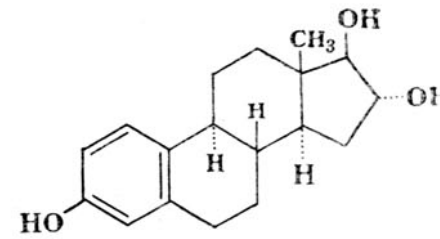
Estriolul și estrona reprezintă formele de eliminare din organism a estradiolului.



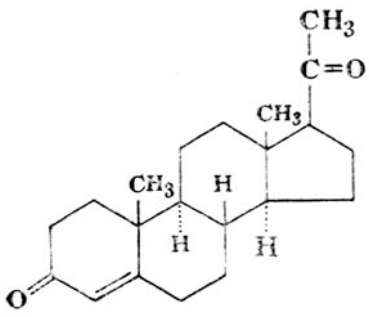
α - Estradiol



Estronă



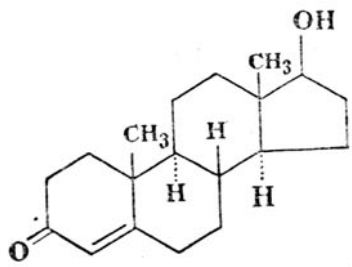
Estriol



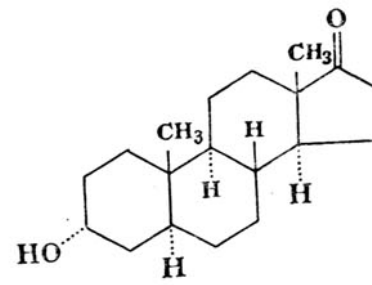
Progesterona

Hormoni gestageni. Un alt hormon secretat de ovar este progesterona, care are efect de progestație pentru sarcină.

Hormoni sexuali masculini (Hormoni androgeni). Principalul hormon secretat de glanda interstițială a testicului este *testosterona*, tot cu structură steroidă. El determină atît dezvoltarea organelor de reproducere cît și caracterele sexuale secundare masculine. *Androsterona* este tot un hormon androgen, de 7—10 ori mai puțin activ decît testosterona, rezultat al „metabolismului testosteronei".



Testosteronă



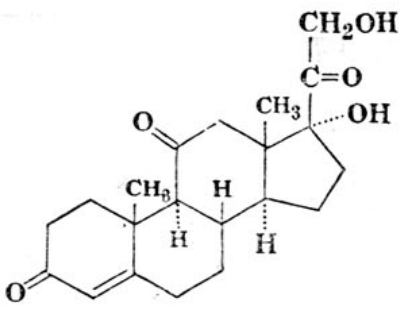
Androsteronă

Plecînd de la testosteronă, se pot obține unii hormoni estrogeni, cum sînt estradiolul și estrona.

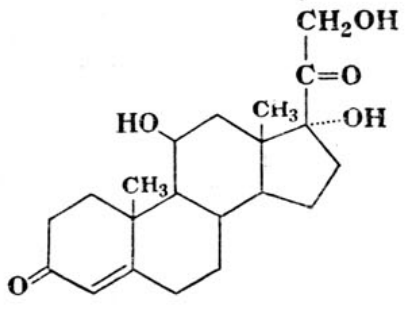
20.3.5. Hormoni corticosteroizi

Glandele suprarenale, în porțiunea corticală, secretă un număr mare de hormoni, care după acțiunea lor biologică predominantă se pot împărți în trei grupe: *glucocorticoizi, mineralocorticoizi* și *sexuali.*

Hormonii glucocorticoizi, cortizona și hidrocortizona participă la metabolismul glucidic, lipidic, protidic și mineral.



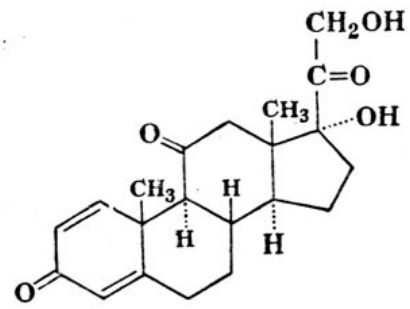
Cortizonă



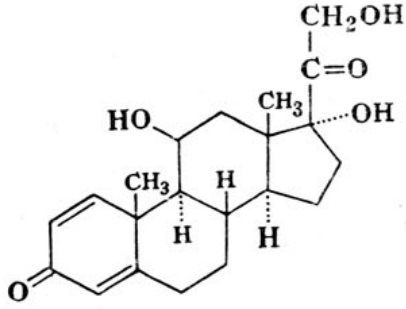
Hidrocortizonă (Cortizol)

Ei se folosesc în tratarea afecțiunilor reumatismale, proceselor inflamatorii, astmului, a insuficienței suprarenale etc.

Introducerea unei duble legături între atomii de carbon *1* și *2*, ale moleculei de cortizonă sau de hidrocortizonă mărește mult activitatea acestora. Noii produși (de sinteză), prednisonă și prednisolonă au acțiune antiinflamatoare și antialergică.

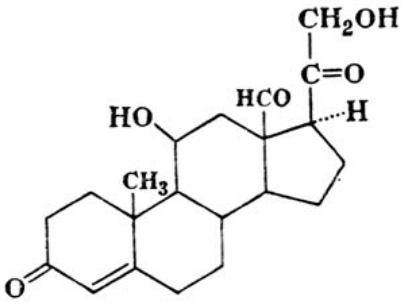


Prednisonă

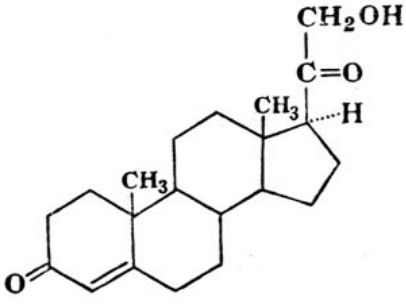


Prednisolonă

Hormonii mineralocorticoizi, aldosterona și desoxicorticosterona, reglează metabolismul apei și al electroliților (ionilor de sodiu și de potasiu).



Aldosteronă



Desoxicorticosteronă

Corticosterona are față de desoxicorticosteronă o grupă —OH în poziția *11*.

Insuficiența hormonilor corticosteroizi provoacă *boala lui* Addison, care constă într-o dereglare a metabolismelor amintite.

21

COLORANȚI

21.1. RELAȚII ÎNTRE STRUCTURA MOLECULELOR ȘI CULOARE

Colorant este un compus intens colorat care într-o cantitate mică este capabil să imprime culoarea sa altor compuși (din fibre textile, piele, alimente).

Coloranții au importanță pentru istoria chimiei, constituind domeniul în care s-a aplicat pentru prima oară industrial sinteza organică. O problemă importantă și astăzi este *stabilirea legăturii între culoare și structura compușilor colorați.*

Încă din secolul trecut W i t t (1876) a arătat că moleculele compușilor colorați conțin grupe de atomi nesaturate, *cromofore* (pag. 50):

—N=N—	azo	—CH=N—	azometin (imină substituită)
—N=O	nitrozo	C=S	tiocarbonil
—NO_2	nitro	C=O	carbonil
—N(O)=N—	azoxi	C=C	etilenică

Introducerea unei grupe cromofore pe molecula unei hidrocarburi incolore, o transformă într-un *cromogen.*

Grupele cromofore conțin electroni π cu mobilitate ridicată, care pot intra în conjugare cu electroni din restul moleculei, cum sînt electronii din sistemele aromatice. Ele determină deplasarea benzilor de absorbție a luminii din domeniul ultraviolet în domeniul vizibil, deplasare numită *efect batocrom* (pag. 50). Mărimea efectului batocrom depinde de natura și numărul grupelor cromofore din moleculă.

Reducerea unei grupe cromofore la grupa saturată corespunzătoare, transformă compusul colorat în *leucoderivat* incolor. De exemplu, reducerea azobenzenului (galben) la hidrazobenzen (incolor, pag. 377).

Compușii colorați (cromogeni) pot deveni coloranți dacă pe molecula lor se fixează grupe salificabile, numite *auxocrome,* ca: —COOH și —SO_3H, care determină solubilitatea în apă. Se cunosc însă și coloranți insolubili în apă.

Pentru ca un compus să absoarbă radiații din spectrul vizibil (400—800 nm) să fie colorat, este necesară o energie de tranziție (a electronilor) de 71—35 kcal/mol (determinată din relația $\Delta E = h\nu$, pag. 42).

Cînd un compus cromogen posedă grupe cromofore slabe ca cele etilenice, el nu absoarbe în vizibil dar absoarbe în ultraviolet. Dacă molecula posedă mai multe grupe cromofore, efectul acestora fiind aditiv, ea devine colorată. De exemplu, în cazul difenilpolienelor C_6H_5—$(CH=CH)_n$—C_6H_5:

Valoarea lui n	Culoarea	Zone de absorbție (nm)			
1	Incolor	319	306	294	(UV)
2	Incolor	352	334	316	(UV)
3	Slab galben	404	384	363	(vizibil)
6	Portocaliu	445	420	400	(vizibil)
11	Violet	530	493	462	(vizibil)

Culoarea apare și la grupele C=C conjugate. Butadiena ($\lambda_{max} = 217$ nm) și hexatriena ($\lambda_{max} = 258$ nm) sînt incolore, dar decatetraena este colorată slab galben ($\lambda_{max} = 310$ nm) iar β-carotenul roșu-oranj ($\lambda_{max} = 450$ nm).

Dacă grupele cromofore nu sînt conjugate sau cumulate, efectul lor nu este aditiv și absorbția are loc la aceeași lungime de undă indiferent de numărul grupelor cromofore.

Conjugarea cromoforilor diferiți are și ea efecte batocrome. De exemplu, la conjugarea grupei carbonil $\rangle C=O$ cu o dublă legătură $\rangle C=C\langle$ are loc deplasarea ambelor benzi de absorbție ale grupei carbonil datorate tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \pi^*$ (pag. 50 și 229) spre lungimi de undă mai mari.

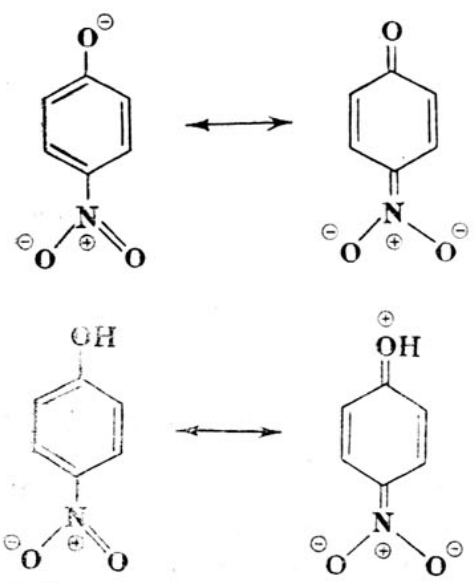
Conjugarea în sistemele aromatice (pag. 131) este mult diferită de aceea în sistemele polienice și corespunzător diferă și spectrele de absorbție în *UV* și vizibil.

La hidrocarburile aromatice polinucleare cu inele condensate, creșterea numărului inelelor are un efect batocrom, tetracenul și pentacenul absorbind în vizibil.

Conjugarea unui inel aromatic cu o dublă legătură are, de asemenea, efect batocrom (de exemplu, stirenul are $\lambda_{max} = 245$ nm).

Substituenți donori de electroni (+*E*) pe nucleele aromatice, produc prin conjugarea electronilor neparticipanți cu electronii π aromatici efecte batocrome cu atît mai puternice cu cît heteroatomul este mai puțin electronegativ, (Cl < O < S < N).

Substituenți atrăgători de electroni (—*E*) ca $—NO_2$, —NO, —CHO și —COOH produc un efect batocrom ca urmare a extinderii sistemului cromofor prin deplasarea electronilor π din nucleul aromatic spre substituenți.



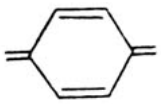
De exemplu, ionul *p*-nitrofenoxidic are o stabilitate mare datorită grupei $—O^{\ominus}$ puternic donoare de electroni și grupei $—NO_2$ puternic acceptoare de electroni.

Delocalizarea electronilor, conjugarea mai puternică, în ionul fenoxid decît în *p*-nitrofenolul neionizat, este marcată de culoarea galben intensă a ionului fenoxid în soluție apoasă ($\lambda_{max} = 400$ nm), și de culoarea slabă verde-gălbui, în soluție ($\lambda_{max} = 320$ nm) a *p*-nitrofenolului.

Deosebirile de culoare datorate schimbării de *p*H sînt importante pentru chimia analitică.

Deplasarea maximelor de absorbție și intensificarea absorbției în urma salificării unor compuși covalenți este numită *halocromie* (halos=sare iar chromos-culoare).

Apariția culorii se atribuie în general posibilității pe care o au electronii π ai cromogenilor și electronii p sau π ai cromoforilor de a produce structuri mezomere dintre care sînt frecvente structurile chinonice și cu deosebire structura p-chinonică:

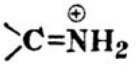
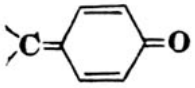
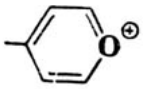
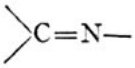
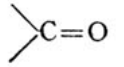
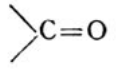
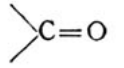
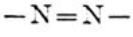
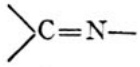
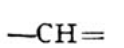


21.2. CLASIFICARE

Coloranții se pot clasifica după structura lor chimică, ținînd seama cu deosebire de natura grupei cromofore și de scheletul aromatic (tab. 36).

TABELA 36

Principalele clase de coloranți

Clasa de coloranți	*Grupa cromoforă*		*Scheletul aromatic*
Difenilmetanici		Cetimină	Difenilmetan
Trifenilmetanici		Fuxonă Fuxonimină	Trifenilmetan
Xantenici		Xantiliu Fuxonimină	Xanten
Azometinici		Azometin	Benzen
Indigoizi		Carbonil	Indol
Naftochinonici		Carbonil	Naftalen
Antrachinonici		Carbonil	Antracen
Azoici		Azo	Benzen, naftalen
Ftalocianinici		Azometin conjugat	Tetrabenzoporfirinic
Metinici		Metin	Indolic

În funcție de modul de aplicare, de obicei pe fibre textile, coloranții se pot împărți în următoarele grupe:

1) Coloranți acizi, care au în molecula lor grupe —COOH, —SO_3H sau —OH, culoarea corespunzînd unui anion. Sînt solubili în apă, în care ionizează. Vopsesc fibrele proteice (de lînă sau mătase) în băi acide.

2) Coloranți bazici, care au în moleculele lor grupe —NH_2, —NHR, sau —NR_2 culoarea corespunzînd unui cation. Sînt solubili în apă și vopsesc fibrele proteinice în băi neutre, iar fibrele celulozice după o prealabilă mordansare.

3) Coloranți direcți sau *substantivi*, care conțin de obicei un număr egal de grupe acide și bazice. Sînt solubili în apă și vopsesc fibrele textile direct din băi neutre.

4) Coloranți pentru mordanți, care nu se fixează pe fibre decît după tratarea acestora cu mordanți (numită mordansare) ca mordanți se folosesc fie hidroxizi metalici $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ ... (ce precipită pe fibre, din soluții de cloruri de fier, aluminiu ...), fie taninuri care au afinitate atît pentru coloranți cît și pentru fibre celulozice. Mordanții metalici avînd caracter bazic se combină cu coloranții acizi formînd complecși interni sau chelați. Taninurile fixează coloranții bazici. Prin varierea naturii mordantului se poate schimba culoarea.

5) Coloranți de cadă în molecula cărora se găsesc grupe carbonil. Sînt insolubili în apă, dar devin solubili în mediu bazic după reducerea la forme enolice (formarea de leucoderivați ca la indigo pag. 490). Sub aceste forme se fixează pe fibre, care după expunere la aer, în urma oxidării la grupe carbonil se colorează.

6) Coloranți de developare care sînt în general foarte puțin solubili în apă și se obțin direct pe fibră, prin reacții de cuplare. Se fixează pe fibră o amină sau un fenol, care este apoi supus reacției de cuplare cu un compus diazoic. Ordinea operațiilor poate fi și inversă. Rezultă coloranți amino sau hidroxiazoici.

7) Coloranți de dispersie care sînt insolubili în apă dar se dizolvă în masa topită a produșilor macromoleculari sintetici, care apoi se filează.

8) Coloranți reactivi care se folosesc la vopsitul fibrelor celulozice în urma reacției dintre ei și celuloză. Se formează noi legături covalente.

În tabela 37 este prezentată clasificarea coloranților după structura moleculelor lor și corelația cu clasificarea după proprietățile lor tinctoriale.

TABELA 37

Legătura dintre clasificarea tinctorială și structurală a coloranților

Coloranți	*Solubili în apă*					*Insolubili în apă*	
	Acizi	*Bazici*	*Substantivi*	*Cu mordant*	*Reactivi*	*De cadă*	*De dispersie*
Azoici	X	X	X	X	X		X
Difenilmetanici		X					
Trifenilmetanici	X	X		X			
Xantenici	X						
Azometinici		X		X			
Metinici		X					
Antrachinonici	X		X	X	X	X	X
Naftochinonici	X			X			
Indigoizi						X	
Ftalocianinici	X		X	X	X	X	

21.3. NOMENCLATURĂ

Denumirea celor peste 50 000 de coloranți sintetici cunoscuți care corespund la circa 5 000 de specii diferite este dificilă. Folosirea denumirilor formulelor lor chimice este greoaie și nedorită de producători întrucît divulgă secretul compoziției.

Frecvent denumirile se referă la culoare, inventator, domeniul de aplicație, proprietăți tinctoriale, etc. dar se folosesc și denumiri arbitrare.

Numele colorantului este urmat de obicei de o literă care indică culoarea (*J*, jaune=galben; *R*, rouge=roșu; *G*, gelb=galben); Uneori litera este precedată de o cifră care indică nuanța colorantului. La mulți coloranți se aplică și clasificarea internațională care folosește cifre. De exemplu: Benzopurpurină 10*B*, Galben acid *77* (*C.I.* 18 820), Roșu direct 54 (*C.I.* 29 215) etc.

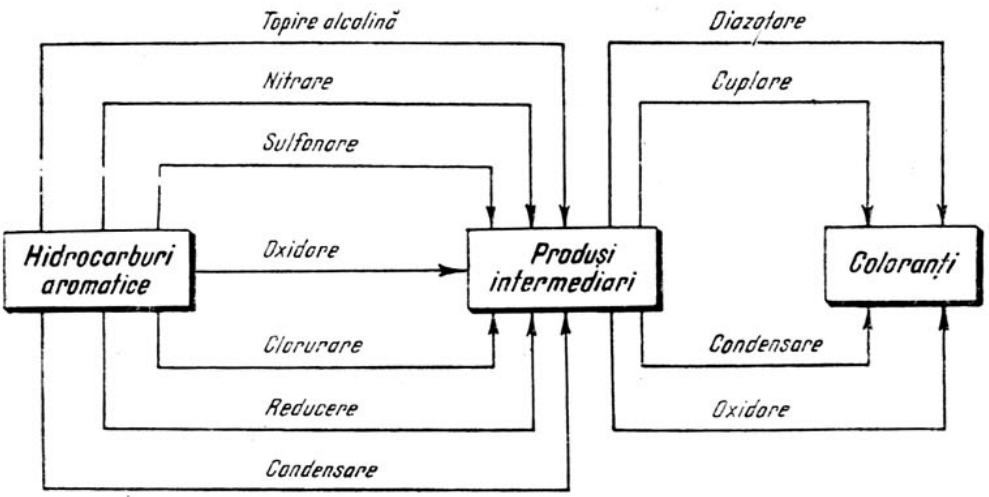
21.4. METODE DE OBȚINERE

O serie de coloranți ca garanța, indigoul, orleanul, santanul, băcanul, kermesul, turnesolul etc. s-au extras din plante încă din antichitate. Cantitățile extrase erau mici, intensitatea culorii țesăturilor vopsite era slabă iar gama nuanțelor restrînsă. În secolele al XVII-lea și al XIX-lea au fost cultivate unele dintre plantele tinctoriale (rentabile) ca garanța și indigoul.

La începutul secolului al XX-lea se răspîndesc coloranții de sinteză, care datorită calităților lor superioare și costului mai scăzut fac ca începînd din anul 1914, coloranții naturali, în general să nu mai fie folosiți.

Sinteza primilor coloranți din gudroane, de către F. F. Runge (între anii 1832—1834) a trecut neobservată și de aceea W. H. Parkin, care sintetizează întîmplător moveina (la 1856) este considerat descoperitorul sintezei coloranților.

Pentru obținerea coloranților de sinteză se folosesc ca materii prime hidrocarburile aromatice rezultate la prelucrarea gudroanelor cărbunilor sau a fracțiilor petroliere. Se disting două etape de lucru: sinteza intermediarilor (circa 2 000) prin diferite tipuri de reacții și sinteza coloranților (circa 50 000) din intermediari folosind reacții specifice ca în schema următoare:



După sinteză coloranții sînt supuși tipizării (prin amestecare cu diferite ingrediente inerte coloristic, cum sînt sărurile minerale și amidonul) pentru a obține nuanțe omogene din diferite șarje de fabricație.

Coloranții se folosesc la colorarea diverselor materiale ca fibre, textile, piele, cauciuc, materiale plastice, hîrtie, blănuri, alimente, produse cosmetice,

lacuri și cerneluri, materiale fotografice. Unii coloranți sînt folosiți în chimia analitică în bacteriologie și histochimie.

În țara noastră se produc peste 400 tipuri de coloranți sintetici (într-o cantitate de peste 10 000 t/an).

21.4.1. Coloranți azoici

Coloranții azoici constituie cea mai importantă clasă de coloranți cuprinzînd coloranți acizi, bazici, substantivi, cu mordanți, reactivi și de dispersie (tab. 37).

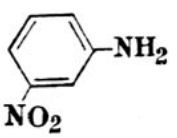
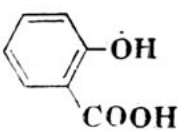
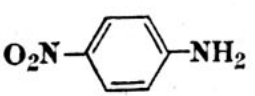
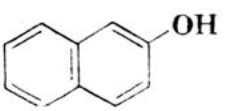
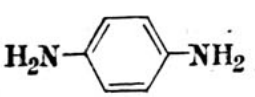
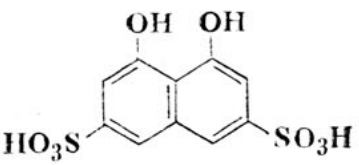
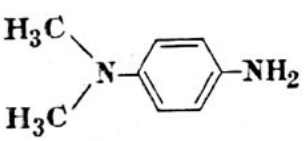
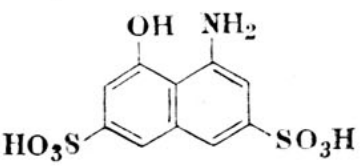
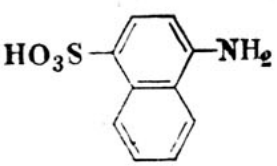
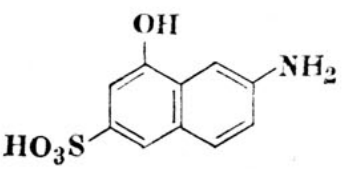
În moleculele coloranților azoici grupa azo, —N=N— se poate afla o dată (coloranți monoazoici), de două ori (coloranți diazoici) sau de mai multe ori (coloranți poliazoici).

Coloranții azoici se obțin prin cuplarea unui compus diazoic cu un fenol (sau un compus enolizabil) în mediu alcalin (*p*H=8—9) sau cu o amină (primară, secundară ori terțiară) în mediu acid (*p*H=5). Cuplarea are loc în poziția *para* a fenolului sau a aminei aromatice sau în *orto* cînd poziția *para* este ocupată (pag. 373).

În tabela 38 sînt trecuți cîțiva din compușii diazotabili și componentele de cuplare ce se folosesc la sinteza coloranților diazoici. Prin combinarea

TABELA 38

Compuși folosiți în sinteza coloranților azoici

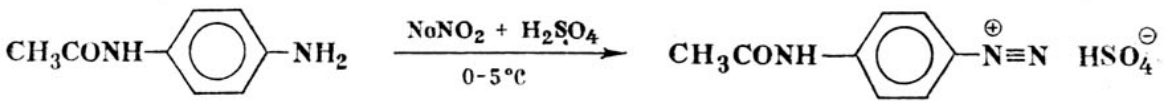
Component diazotabil		*Component de cuplare*	
Denumirea	*Formula*	*Denumirea*	*Formula*
Anilina	$C_6H_5-NH_2$	Fenol	C_6H_5-OH
m-Nitroanilină		Acid salicilic	
p-Nitroanilină		*β*-Naftol	
p-Fenilendiamină		Acidul cromotropic	
p-Dimetilaminoanilină		Acid H	
Acid naftionic		Acid γ	

diferită a compușilor diazoici cu compușii de cuplare rezultă un număr mare de coloranți.

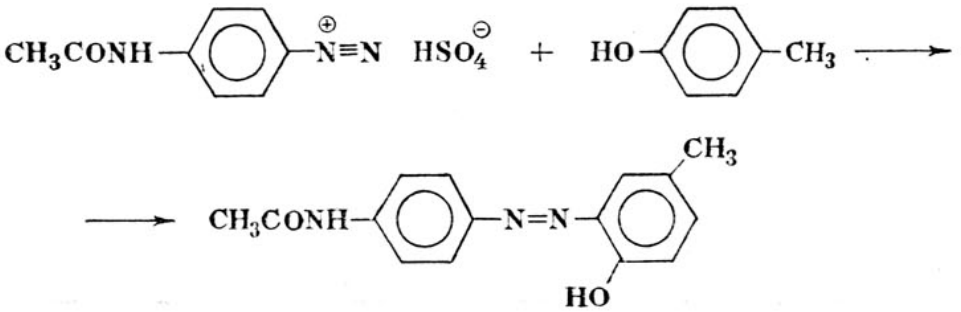
Reacția de cuplare este controlată prin determinarea *p*H-ului, care trebuie menținut în limite prescrise, cît și a excesului unuia dintre reactanți.

Coloranții azoici, precipitați, se separă prin filtrare. Dacă sînt solubili datorită grupelor solubilizante, se salifiază cu clorură de sodiu, cînd precipită și apoi se filtrează. După filtrare se usucă și se mojarează.

Pentru obținerea unuia dintre coloranții azoici, *galben de dispersie 3* (C.I.* 11 855) se diazotează 4-aminoacetanilida.

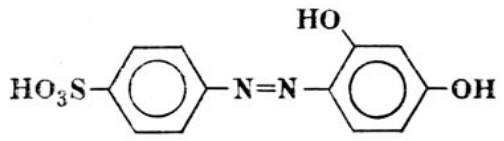


Soluția apoasă de sare de diazoniu se adaugă în porțiuni mici peste o soluție bazică de *p*-cresol:

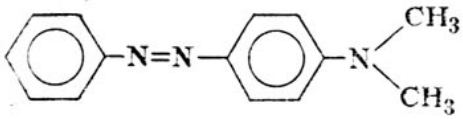


Colorantul precipitat se filtrează, se spală cu apă și se usucă (Randament 97%).

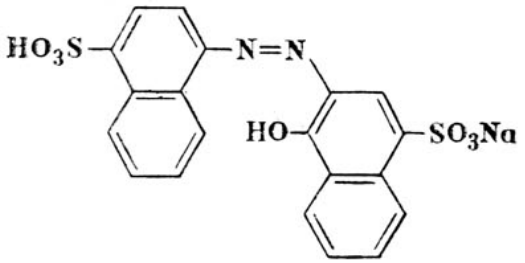
Asemănător se obțin și alți coloranți azoici, dintre care următorii se folosesc în farmacie:



Tropeolină O sau R (Crisoină *S*), colorant galben, solubil în apă obținut prin cuplarea sării de diazoniu a acidului *p*-sulfanilic cu rezorcinol.

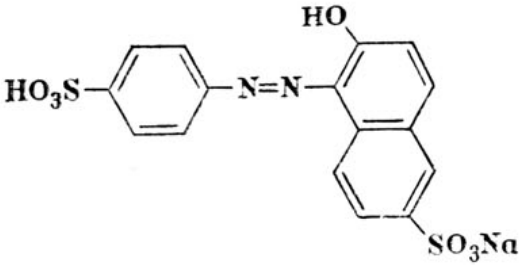


Galben de metil (*p*-dimetilaminoazobenzen) colorant galben insolubil în apă, solubil în alcool, eter, cloroform, acizi, obținut prin cuplarea sării de diazoniu a anilinei cu dimetilanilina.

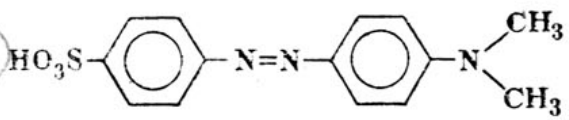


Azorubin, colorant roșu puțin solubil în apă, obținut prin cuplarea sării de diazoniu a acidului naftionic cu sarea de sodiu a acidului 1-hidroxi, 4-naftalensulfonic.

* C.I. — Color Index

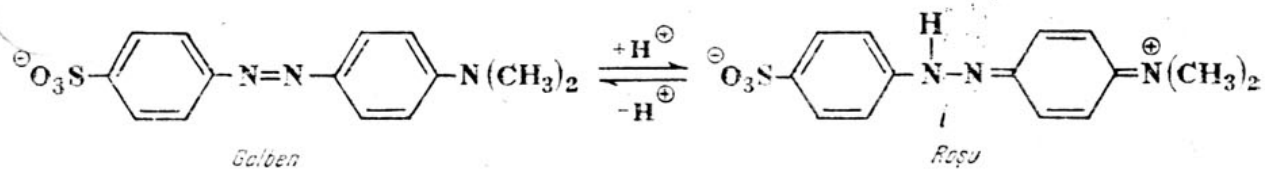


Galben oranj S, colorant foarte solubil în apă, obținut prin cuplarea sării de diazoniu a acidului *p*-sulfanilic cu acid 2-hidroxi, 6-naftalensulfonic,

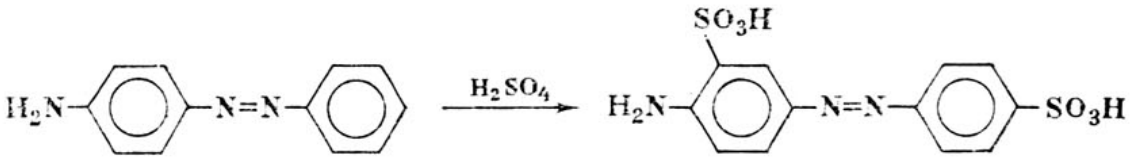


Metiloranj (heliantină sau oranj III) folosit ca indicator în protometrie, se obține prin cuplarea acidului diazobenzensulfonic cu dimetilanilină. Ca sare de sodiu este puțin solubil în apă.

În mediu neutru sau bazic, în care are o structură azoidă, (sare de sodiu) este galben iar în mediu acid, în care are o structură chinoidă, este roșu.

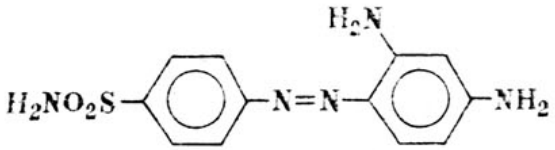


Roșu acid R, care se obține prin sulfonarea cu oleum a *p*-aminoazobenzenului,

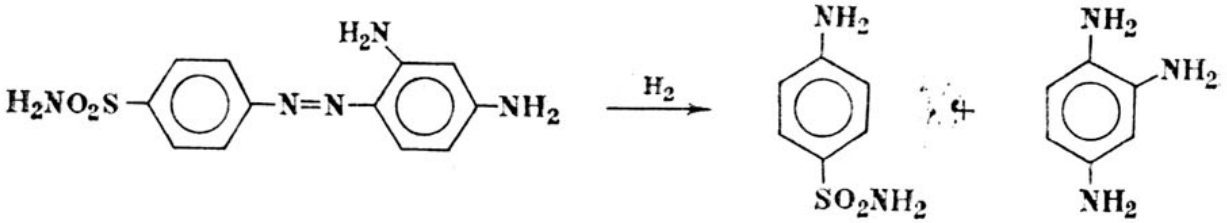


Sarea de sodiu este foarte solubilă în apă.

Sulfamidocrisoidină, colorant obținut prin cuplarea sării de diazoniu a *p*-aminobenzensulfamidei cu *m*-fenilendiamină.

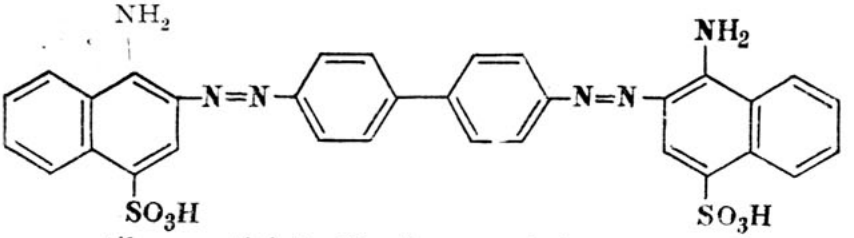


Este prima sulfamidă antibacteriană, folosită în terapeutică (D o m a g k). Partea activă a moleculei este *p*-aminofenilsulfamida care rezultă prin reducere în organism.



Scindarea moleculei prin hidrogenare între cei doi atomi de azot din grupa —N=N— este o proprietate generală a coloranților azoici.

Roșu de congo, primul colorant substantiv pentru bumbac, se obține prin diazotarea benzidinei și cuplarea cu acid naftionic.



Are acțiune antihemoptisică. De fapt activitatea se datorește acidului naftionic care rezultă prin reducere în organism.

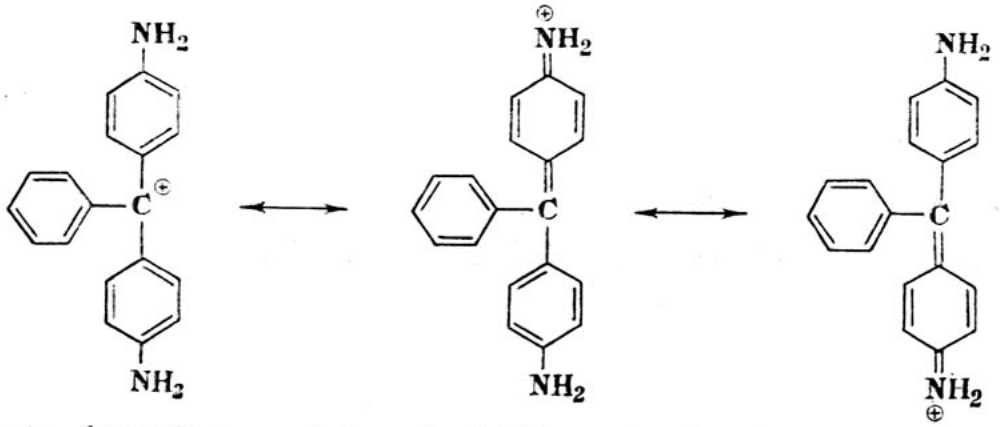
Coloranții azoici stimulînd proliferarea tisulară sînt folosiți la tratamentul arsurilor și ulcerelor cronice.

21.4.2. Coloranți arilmetanici

Colcranții arilmetanici sînt derivați ai difenil și trifenilmetanului. Cei mai importanți derivă de la trifenilmetan și au în molecula lor cel puțin două grupe —NH_2 sau —OH în poziția *4* a nucleelor benzenice. De aici clasificarea lor în aminici și hidroxilici.

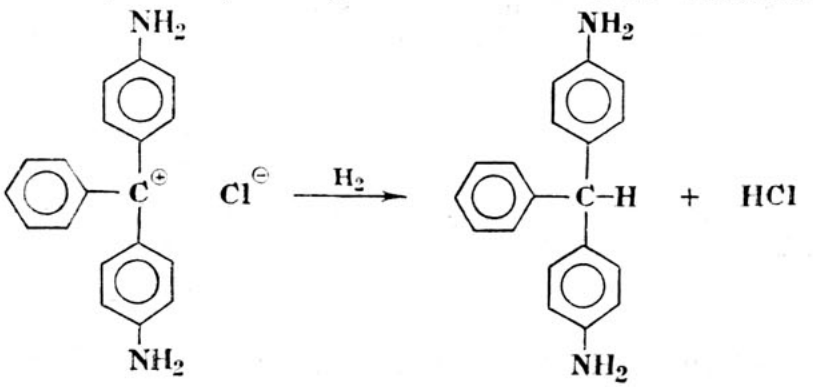
Coloranții trifenilmetanici pot fi acizi, bazici sau de mordanți.

Se admite că structura coloranților trifenilmetanici se poate reprezenta prin mai multe formule de structură mezomere:



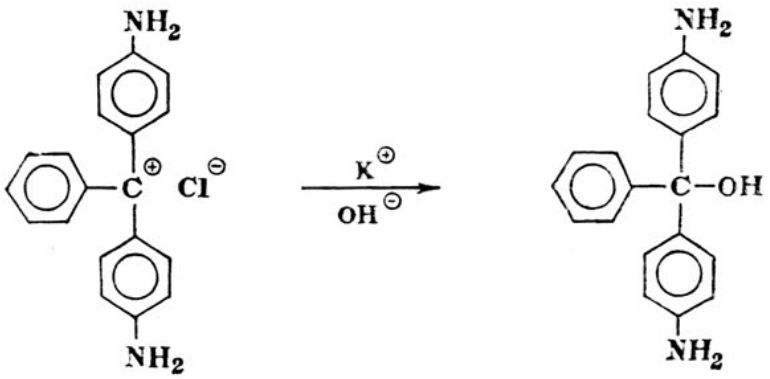
Aceste formulări explică principalele proprietăți ale coloranților din această clasă.

Prin reducere (cu Zn și HCl), se formează baza incoloră:



Leucobază

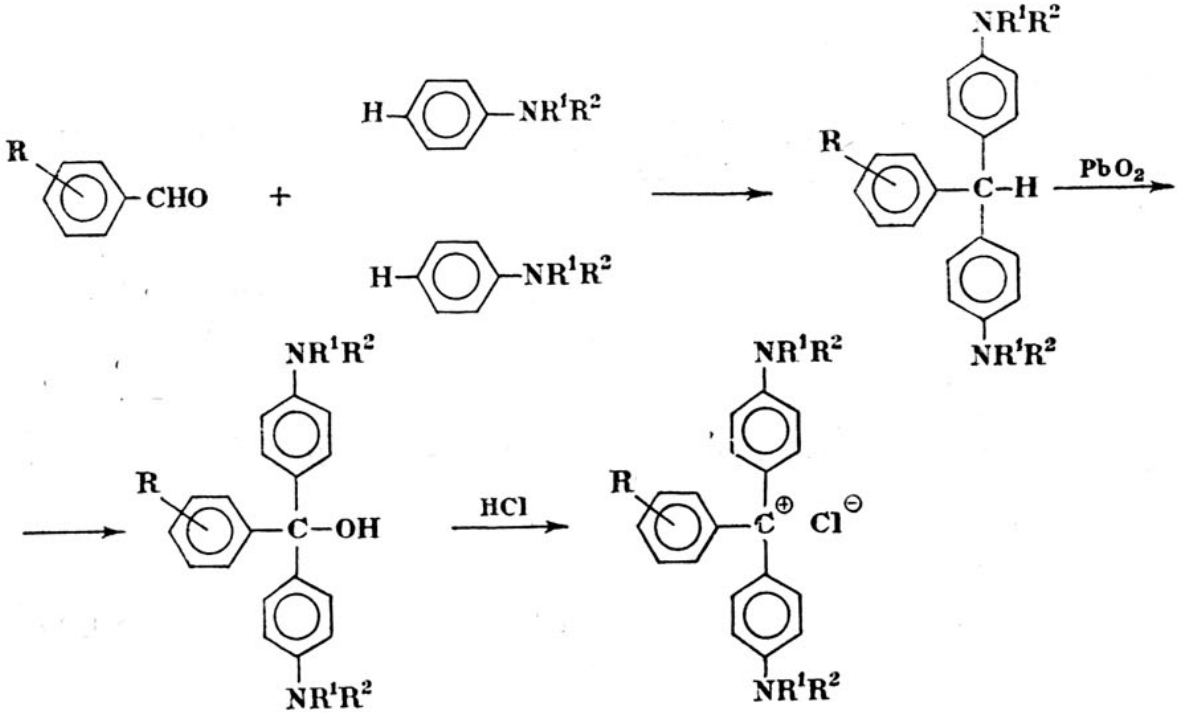
Sub acțiunea bazelor puternice se formează o bază carbinolică, incoloră.



Coloranții trifenilmetanici bazici cum sînt: violetul de gențiană, cristal violetul, violetul de metil și verdele strălucitor au acțiune germicidă asupra microbilor gram-pozitivi.

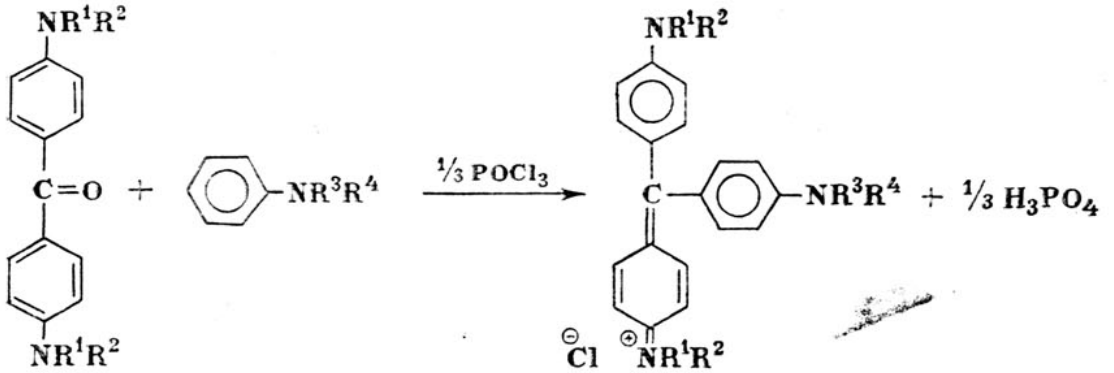
Pentru sinteza coloranților triarilmetanici se folosesc următoarele căi principale:

1) Condensarea unei molecule de aldehidă aromatică cu două molecule de amină aromatică terțiară în prezența unui deshidratant:



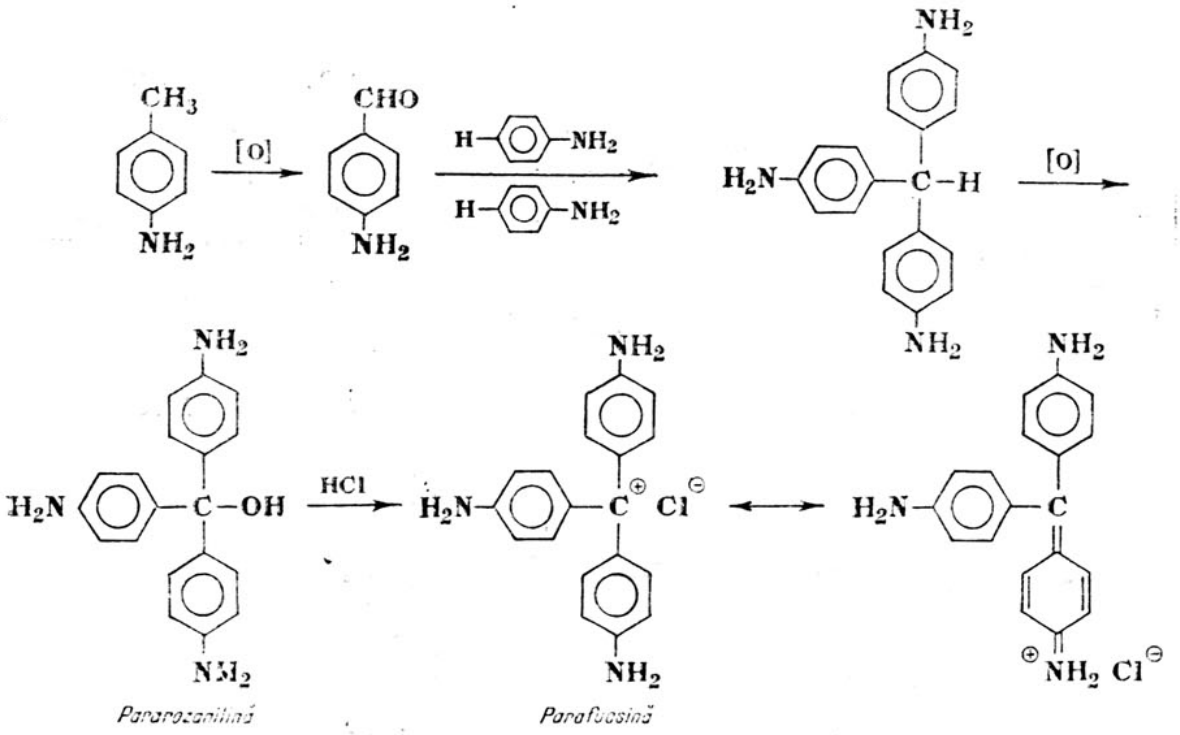
Se formează leucobaza care prin oxidare trece în baza carbinolică iar aceasta în mediu acid se salifică rezultînd colorantul.

2) Prin condensarea unei diaminobenzofenone ca cetona lui Michler cu o amină aromatică, în prezența clorurii unui acid ca fosgenul sau oxiclorura de fosfor rezultă direct colorantul triaminotrifenilmetanic:

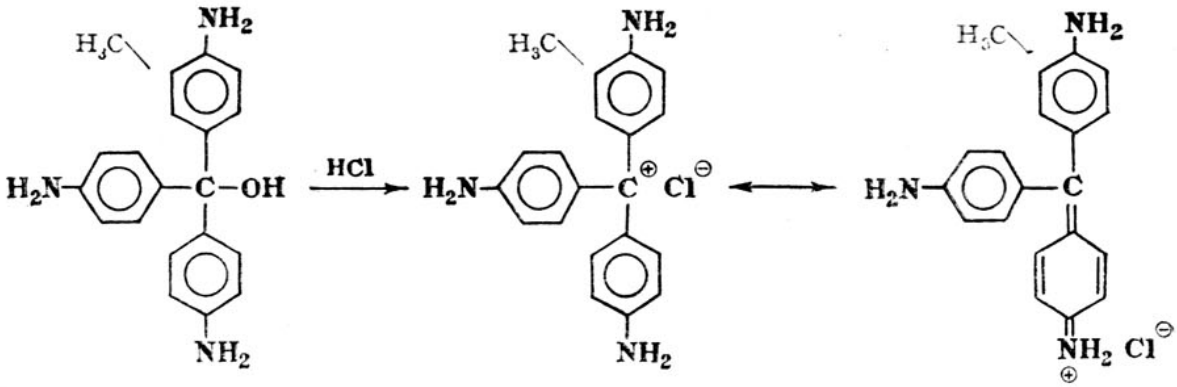


Clasa coloranților triaminici derivați de la trifenilmetan

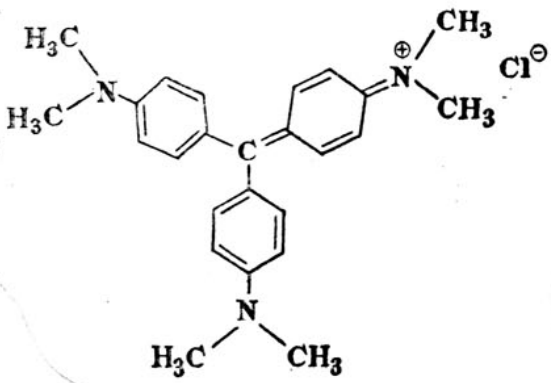
Tri(p-aminofenil)carbinolul (pararozanilina) este baza carbinolică a colorantului roșu, numit parafucsină (clorhidrat de pararozanilină). Se obține prin oxidarea unui amestec de două molecule de anilină și una de *p*-toluidină cu nitrobenzen sau acid arsenic după următoarea schemă ipotetică:



Dacă se înlocuiește o moleculă de anilină cu una de *o*-toluidină, atunci rezultă rozanilina din care se obține fucsina. De fapt fucsina este un amestec de parafucsină, fucsină și alți derivați metilați.



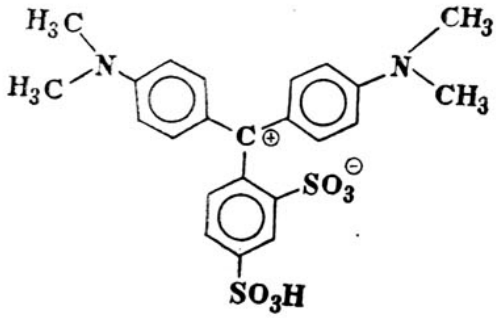
Fucsina este colorantul roșu solubil în apă din care se obține *reactivul* Schiff. Este folosită, de asemenea, în bacteriologie. Colorează mătasea și lîna iar bumbacul este colorat prin mordansare cu tanin.



Violet cristalizat

Violetul cristalizat (C.I. 42 555) se obține prin condensarea *cetonei* lui Michler cu dimetilanilină în prezența oxiclorurii de fosfor. El este o clorură a hexametilpararozanilinei.

Violetul cristalizat are acțiune bacteriostatică și bactericidă. Este folosit la obținerea de cerneluri violete și în protometrie.



Albastru acid V

Violetul de gențiană, este derivatul pentametilat al pararozanilinei. Este un antihelmintic eficace.

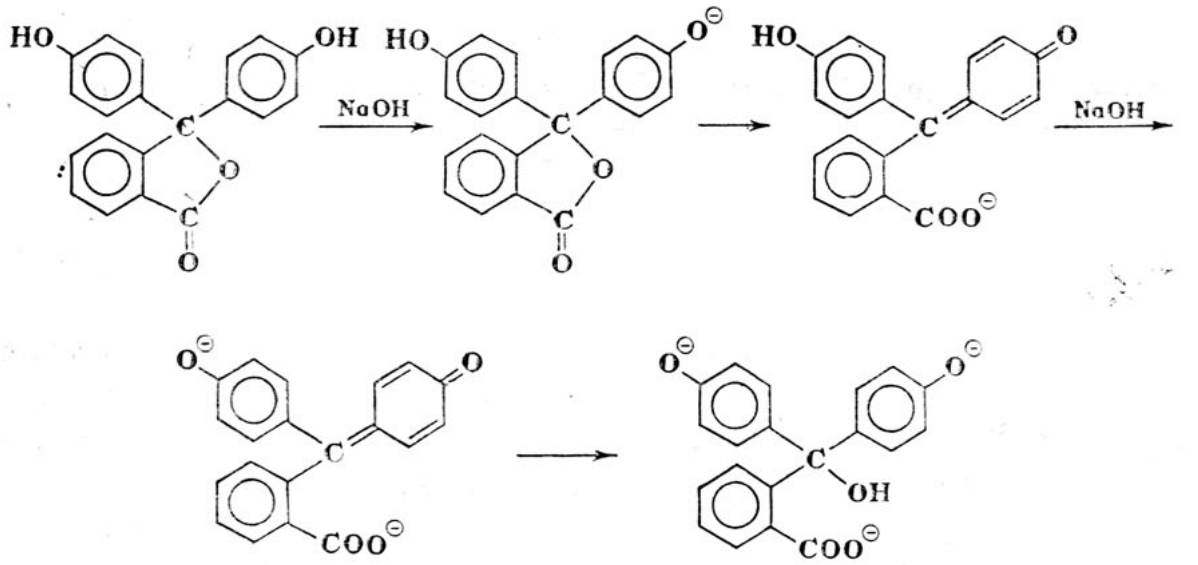
Albastrul acid V, este folosit pentru colorarea medicamentelor sub formă de săruri de calciu, magneziu sau de sodiu:

Clasa coloranților hidroxilici derivați de la trifenilmetan

Ftaleinele rezultă prin condensarea anhidridei ftalice cu un fenol în prezența unui deshidratant.

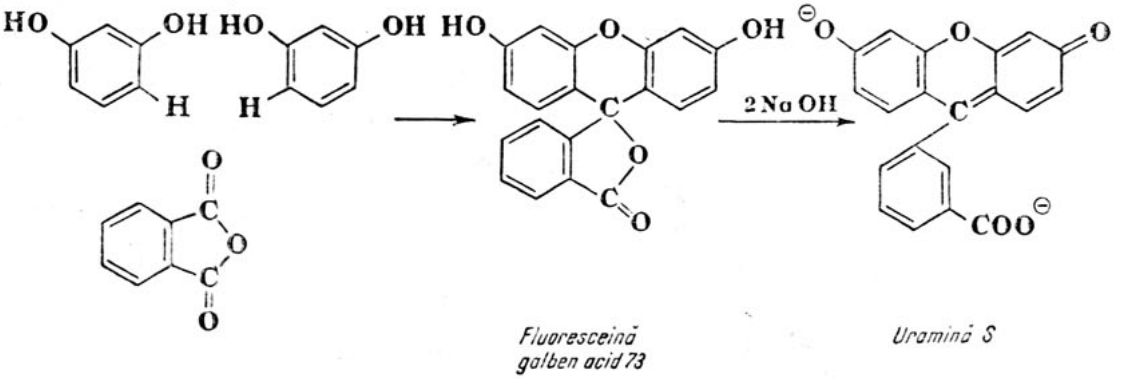
Fenolftaleina obținută din fenol și anhidrida ftalică (pag. 288), este un produs solid incolor, puțin solubilă în apă, solubilă în etanol. Sub acțiunea alcaliilor diluate ($pH < 10$) se transformă în sare disodică de culoare roșie, cu structură *p*-chinonică, asemănătoare cu a coloranților aminici ai trifenil-

metanului. Un exces de alcalii (concentrate) o decolorează întrucît se distruge structura chinonică:



Fenolftaleina este folosită ca indicator de *p*H și ca purgativ. Fiind inodoră și insipidă este ușor de administrat.

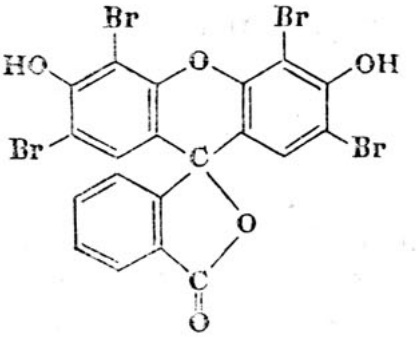
Fluoresceina este ftaleina obținută din rezorcinol în condiții identice cu cele folosite pentru fenolftaleină.



Fluoresceină galben acid 73 *Uraminā S*

Sarea de sodiu a fluoresceinei, *uranina S*, este solubilă în apă.

Prin bromurare, fluoresceina trece în tetrabromfluoresceină numită *eozină*, sau *roșu acid 87* (*C.I.* 45 380).



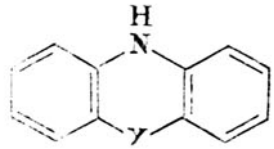
Fluoresceina care absoarbe în ultraviolet (la 360 nm) este folosită în clinică deoarece pătrunde numai în celulele vii, (celulele moarte nepreluînd-o). Este folosită în explorările paraclinice de laborator.

Eritrozina derivatul iodurat analog cu eozina, este folosită sub formă de sare de sodiu la colorarea medicamentelor.

Roșu bengal, care conține patru atomi de iod (cîte doi pe fiecare inel fenolic) și patru de clor (pe inelul ftalic), este folosit la explorarea funcțiunilor biliare.

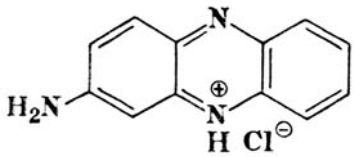
21.4.3. **Coloranți azinici, oxazinici și tiazinici**

În molecula coloranților din această clasă se găsește nucleul:

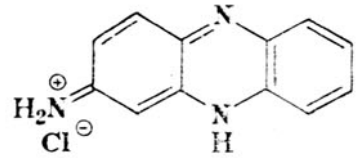


în care: X poate fi azot (nucleu fenazinic), oxigen (nucleu oxazinic) sau sulf (nucleu tiazinic).

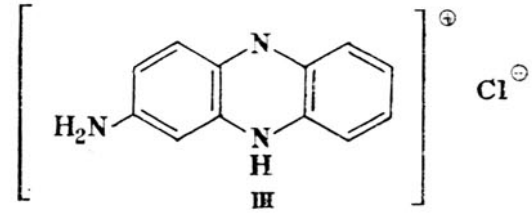
Coloranții azinici se pot formula ca avînd structură ortochinoidă (I), parachinoidă (II) sau cu sarcina pozitivă nelocalizată (III).



I

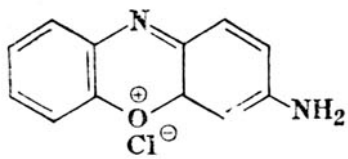


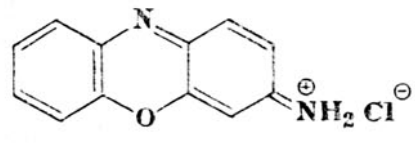
II



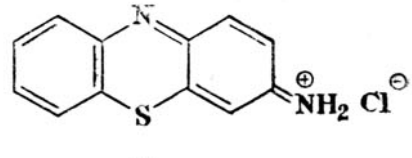
III

Coloranților oxazinici și tiazinici li se pot atribui două structuri, ortochinoidă (I) și parachinoidă (II).



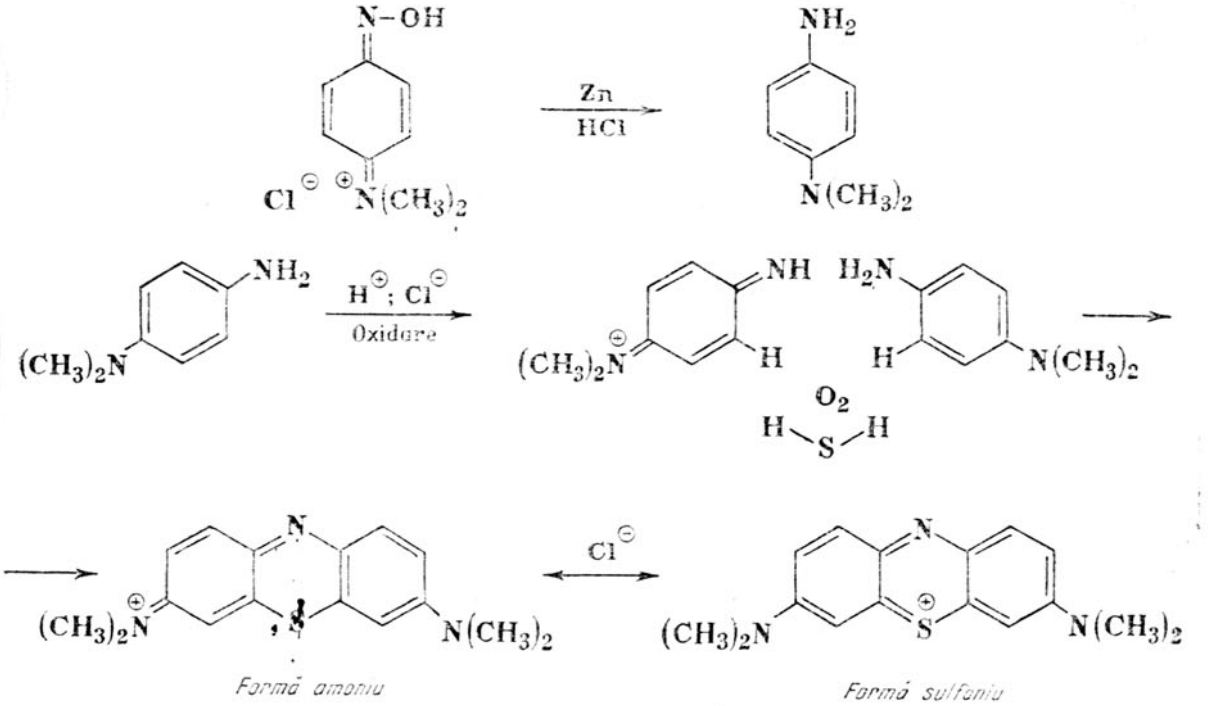


I



II

Un reprezentant important din această clasă de coloranți este *albastrul de metilen* (Albastru bazic 9, *C.I.* 52 015), care se obține prin reducerea 4-nitrozo-dimetilanilinei la dimetil *p*-fenilendiamină și oxidarea acesteia cu clorură ferică în mediu acid, în prezență de hidrogen sulfurat.



Albastrul de metilen (clorura de metiltionină) se prezintă sub formă de cristale de culoare verde închis, puțin solubile în apă, cu care dă soluții de culoare albastră închisă. Prin reducere trece într-o formă incoloră, leucoderivat. Este un antiseptic slab. Produsul folosit industrial drept colorant este o sare dublă de zinc.

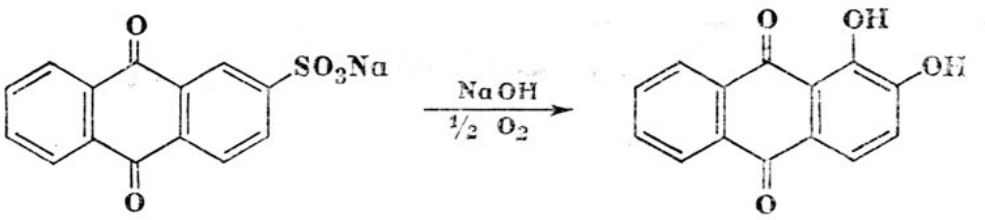
21.4.4. Coloranți antrachinonici

Coloranții din această clasă, sînt derivați ai antrachinonei, cuprinzînd coloranți acizi, substantivi, de mordant, reactivi, de cadă și de dispersie. Pentru a corespunde acestor proprietăți tinctoriale pe molecula antrachinonei sînt substituite pe lîngă grupele auxocrome (OH, NH_2, NHAc, NHAr) și grupe ca SO_3H, care determină solubilitatea lor.

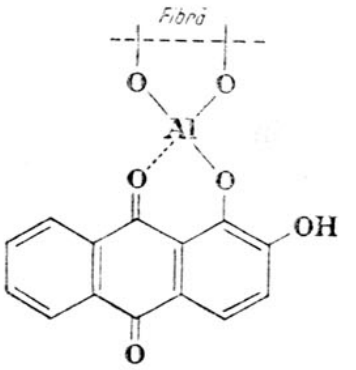
Alizarina 1,2-**dihidroxiantrachinona** este unul din cei mai simpli reprezentanți ai acestei clase, ce se găsește ca glucozid în rădăcina de roibă sau garanță (ca specia Rubia tinctorum).

Din această plantă (cultivată) s-a extras din antichitate pînă în a doua jumătate a secolului trecut cînd s-a realizat sinteza ei (de către G r a e b e și L i e b e r m a n, 1868) prin topirea alcalină a dibromantrachinonei sau prin topirea alcalină a acidului 2-antrachinonsulfonic (H. C a r o și W.H. P e r k i n). În această ultimă reacție are loc pe lîngă înlocuirea grupei sul-

fonice cu o grupă hidroxil și substituția nucleofilă a unei a doua grupe hidroxil, favorizată de prezența unui oxidant.



Alizarina cristalizează sub formă de ace de culoare roșie-portocalie (*T.t.* 290°C). Este insolubilă în apă dar solubilă în soluții apoase alcaline și în solvenți organici. Cu hidroxidul de aluminiu (mordant) formează chelat de culoare roșie („roșu turcesc").



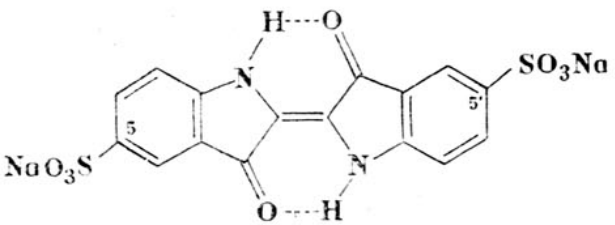
Cu $Cr(OH)_3$ formează o culoare purpurie iar cu $Fe(OH)_3$ o culoare negru-violet. Este un bun colorant pentru bumbac, lînă și mătase.

Alizarina sulfonată în poziția *3, (alizarina S)* este solubilă în apă și se folosește pentru colorarea medicamentelor.

21.4.5. Coloranți indigoizi

Din această clasă fac parte indigoul (pag. 490) și derivații săi (pag. 491).

Unul dintre derivații indigoului, acidul 5,5′-indigodisulfonic, numit *indigotină*, de culoare albastră, solubil în apă este folosit la colorarea medicamentelor.



22

COMPUȘI MACROMOLECULARI

Albuminele, acizii nucleici și polizaharidele care intră în compoziția materiei vii sînt *compuși macromoleculari.*

Omul a cunoscut și folosit din primele perioade ale evoluției sale compuși macromoleculari naturali sub formă de lemn, fibre vegetale sau animale, piele etc.

În Egipt se folosea pentru scris papirusul. În evul mediu s-a trecut la folosirea hîrtiei ce conține un compus macromolecular, celuloza. Obținerea hîrtiei din lemn este primul proces de prelucrare a unui produs macromolecular natural, este adevărat prin mijloace mecanice.

B e r z e l i u s este primul care folosește noțiunea de polimer la 1833, dată în jurul căreia se pot considera începuturile chimiei compușilor macromoleculari.

Sinteza primului compus macromolecular s-a realizat la 1833 (de către G a y - L u s s a c și P e l o u z e) și a constat în obținerea unui poliester prin încălzirea acidului lactic. Concomitent a fost obținut trinitratul de celuloză (de către B r a c o n n o t) aceasta reprezentînd prima transformare polimer analoagă.

Prima transformare chimică a unui compus macromolecular natural s-a realizat la 1839 și a constat în combinarea cauciucului cu sulful (vulcanizare), cînd dintr-un material plastic s-a obținut un produs macromolecular cu proprietăți elastice.

Mai tîrziu, în anul 1860, a fost obținut primul material plastic, celuloidul, din nitroceluloză și camfor. A urmat fabricarea pe scară industrială a fibrelor artificiale (din nictroceluloză, viscoză, acetat de celuloză etc.). La începutul secolului nostru s-au obținut primele rășini sintetice, gliptalii și bachelita.

Obținerea de compuși macromoleculari prin modificarea unor compuși macromoleculari naturali sau prin sinteză, s-a realizat empiric în secolul trecut. De abia în deceniul al treilea al secolului nostru, mai ales după acceptarea teoriei lui Staudinger (1925) privind structura sub formă de lanț a compușilor macromoleculari (în locul teoriei micelare), se dezvoltă concepțiile teoretice și se sintetizează principalii polimeri, polistirenul (1925), policlorura de vinil (1928), poliamidele (1935) și polietena de înaltă presiune (1937).

Cu toate că a obținut succese importante teoria compușilor macromoleculari nu a reușit încă să permită obținerea de polimeri cu proprietăți dinainte stabilite cum ar fi duritatea și rezistența la rupere.

Realizări deosebite s-au obținut în ultimele decenii cu deosebire în domeniul sintezei compușilor macromoleculari, numărul lor atingînd numărul zecilor de mii.

Un moment important în dezvoltarea sintezei compușilor macromoleculari l-a constituit descoperirea catalizatorilor organometalici (K. Ziegler, 1954),

care au permis reducerea presiunii necesare la polimerizarea etenei de la 2 000 at la presiune atmosferică și obținerea de polimeri stereoregulați (G. Natta, 1955), cu grad ridicat de cristalinitate, cum ar fi cauciucurile sintetice, cu proprietăți superioare celor naturale.

Pornind de la existența unor mici fabrici de celuloid, galalit, rășini fenol-formaldehidice și fibre artificiale, în planurile anuale și cincinale din țara noastră s-a acordat o deosebită atenție dezvoltării industriei compușilor macromoleculari ținîndu-se seama de materiile prime existente.

Se produc astăzi, în fabrici moderne, policlorură și poliacetat de vinil, polietenă, polipropenă, polistiren, copolimer al butadienei cu α-metilstiren, poliizopren, poliacrilonitril, polimetacrilat de metil, poliamide, poliesteri, aminoplaste și fenoplaste.

Compușii macromoleculari înlocuiesc o serie de materiale clasice în fabricarea de articole tehnice, ambalaje, îmbrăcăminte etc. dar ei nu mai sînt considerați „materiale de înlocuire" ci materiale noi cu proprietăți superioare celor clasice, de neînlocuit în multe sectoare de activitate.

22.1. CLASIFICARE

Compușii macromoleculari sînt, cum indică însăși denumirea lor, alcătuiți din molecule uriașe care au masa moleculară cuprinsă între cîteva mii și cîteva milioane. Pe lîngă denumirea de compuși macromoleculari se folosește și aceea de *polimeri înalți*.

Termenul *polimer* derivă din cuvintele grecești *poli* (mult) și *meros* (parte). În moleculele compușilor macromoleculari se poate pune în evidență o anumită *unitate structurală* denumită *mer* sau *grupă elementară*, care se repetă identic de un număr mare de ori, notat cu *n* și numit *grad de polimerizare* (pag. 103).

Polimerii se deosebesc între ei prin natura merilor, iar în cadrul unei *serii polimer omoloagă* prin gradul de polimerizare.

Într-o serie polimer omoloagă, primul termen este numit *monomer*, următorii termeni, cu grad de polimerizare pînă la aproximativ 10, sînt numiți *oligomeri* (oligos = puțin în limba greacă) iar termenii superiori *polimeri înalți* sau simplu *polimeri*. De fapt limita inferioară de la care se consideră polimerii înalți începe la acea valoare a gradului de polimerizare de la care o anumită proprietate fizică nu se mai modifică sensibil odată cu varierea sa.

Pentru clasificarea compușilor macromoleculari se folosesc criterii diferite.

1) După proveniență se deosebesc *compuși macromoleculari naturali*, ca de exemplu: cauciucul, gutaperca, balata (hidrocarburi); celuloza, amidonul, glicogenul, pectina, guma-arabică, agar-agarul (polizaharide); cazeina, gelatina, hemoglobina, fibroina, cheratina (albumine); acizi nucleici (polimeri heterocatenari cu C, O, P în catena principală);

artificiali, obținuți printr-o modificare a polimerilor naturali ca: nitratul de celuloză, xantogenatul de celuloză, acetatul de celuloză și galalitul (din cazeină și aldehidă formică);

sintetici, obținuți prin sinteză din compuși cu masă moleculară mică cum sînt: polietena, polistirenul, poliacrilonitrilul, polietilentereftalatul etc.

2) După compoziția chimică a catenei lor principale se disting compuși macromoleculari:

carbocatenari, ale căror catene principale sînt alcătuite exclusiv din atomi de carbon ca: polietena, polistirenul, policlorura de vinil, poliacrilonitrilul etc;

heterocatenari, în ale căror catene principale se găsesc pe lîngă atomi de carbon și atomi de oxigen, azot, siliciu, fosfor, sulf sau alte elemente ca: celuloza, poliamidele, poliesterii, poliuretanii, polisulfurile, siliconii etc;

organoelementari, ale căror catene principale sînt alcătuite din atomi ai elementelor anorganice (Si, P, N, Al, Ti etc), în catenele laterale găsindu-se grupe hidrocarbonate.

3) După așezarea spațială a unităților structurale, compușii macromoleculari pot fi cu structură:

liniară, sau filiformă, rezultată prin creșterea catenelor într-o singură direcție.

La rîndul lor compușii macromoleculari cu molecule liniare pot avea structuri *stereoneregulate* (compuși macromoleculari atactici) sau *stereoregulate* (compuși macromoleculari izotactici sau sindiotactici, pag. 105 și fig. 50).

ramificată, cu catene ramificate rezultate prin creșterea lor în două direcții;

tridimensională, în care catenele au rezultat prin creștere în toate cele trei direcții din spațiu. Din această grupă fac parte și compuși macromoleculari rezultați prin modificarea chimică a unor compuși macromoleculari liniari constînd în legarea macromoleculelor prin punți (reticularea lor). În acest caz nu mai există molecule de dimensiuni finite, o bucată de compus macromolecular constituind o singură moleculă gigant, fără margini.

Structura moleculară a compusului macromolecular influențează mult proprietățile sale (tab. 39).

TABELA 39

Dependența proprietăților de structura compușilor macromoleculari

	Macromolecule		
	liniare	*ramificate*	*tridimensionale*
Aspectul în stare solidă	Fibros	Fibros	Pulverulent
Solubilitate	Bună	Bună	Slabă sau insolubilă
Viscozitatea soluțiilor de 1%	Mare	Mare	Mică
Comportarea la încălzire	Se înmoaie	Se înmoaie	Rămîn rigizi
Duritate	Mică	Mijlocie	Ridicată

4) După structura supramoleculară, compușii macromoleculari pot fi:

cristalini la care lanțurile macromoleculare (avînd lungimi foarte mari în comparație cu grosimea lor) se împachetează pe distanțe variabile cu formarea unor zone cu orientare înalt cristalografică, puse în evidență cu ajutorul *razelor X;*

amorfi.

Cristalinitatea determină și ea valoarea proprietăților fizico-mecanice (ridicate pentru o cristalinitate înaltă) și a proprietăților chimice (accentuate pentru o cristalinitate scăzută).

5) După reacțiile principale care conduc la formarea lor, compușii macromoleculari pot fi:

de polimerizare, ce iau naștere în urma reacțiilor de polimerizare, din monomeri, fără formarea de produși secundari cu molecula mică;

de policondensare, ce iau naștere în urma unei succesiuni de reacții de condensare, concomitent cu formarea unor compuși (secundari) cu moleculă mică. Din această cauză compoziția chimică a compușilor de policondensare diferă de aceea a monomerilor.

6) După comportarea la încălzire compușii macromoleculari se pot clasifica în:

termoplastici, care se înmoaie la încălzire și își păstrează la răcire forma dată. Operația se poate repeta de un număr mare de ori, fără ca să aibă loc vreo transformare chimică în timpul încălzirii. În acest mod se comportă mai ales compușii macromoleculari obținuți prin polimerizare;

termorigizi sau *termoreactivi* care prin încălzire devin infuzibili și insolubili, iar prin răcire nu mai revin la proprietățile inițiale deoarece în timpul încălzirii s-au produs reacții chimice suplimentare. Din această categorie fac parte mai ales compușii macromoleculari obținuți prin policondensare.

7) După proprietățile tehnice ale compușilor macromoleculari se disting:

elastomeri la care aplicarea unei tensiuni relativ mici determină o alungire ce depășește de mai multe ori lungimea inițială (cum este polibutadiena, poliizoprenul),

plastomeri, care păstrează deformarea provocată de o forță și după încetarea aplicării ei (cum sînt polietena, policlorura de vinil etc.).

22.2. METODE DE OBȚINERE

22.2.1. Polimerizarea monomerilor vinilici și dienici

22.2.1.1. Particularitățile reacțiilor de polimerizare

Studiul reacțiilor de polimerizare a dus la următoarele constatări:

1) Spre deosebire de reacțiile de policondensare, reacțiile de polimerizare decurg fără echilibru cu viteză mare. La orice interval de timp în amestecul de reacție se găsesc practic numai monomeri și polimeri finali, compuși intermediari (oligomerii) găsindu-se în cantitate neglijabilă (10^{-6}%). Durata reacției nu influențează, în general, gradul de polimerizare ci numai conversia.

2) Impuritățile influențează mult reacția de polimerizare a olefinelor putind amorsa sau opri reacția.

3) La reacțiile de polimerizare ale olefinelor inițiate fotochimic, randamentul cuantic este foarte mare.*

* Raportul dintre numărul moleculelor reacționate și excitate.

Aceste constatări indică producerea reacțiilor de polimerizare după un mecanism de reacție în lanț, cu cele trei etape, inițiere, propagare și întrerupere, ionic sau radicalic (pag. 104).

Compușii nesaturați pot polimeriza dacă posedă o capacitate de reacție, definită termodinamic și cinetic, suficientă.

Termodinamic, capacitatea de reacție, corespunde diferenței dintre entalpia liberă, inițială (a monomerului) și cea finală (corespunzătoare polimerului).

Considerînd cazul ideal, în care energiile de legătură se însumează din valorile standard (pag. 67) se ține seama că în reacțiile de polimerizare are loc înlocuirea unei legături C=C cu două legături C—C. Folosind energiile standard ale acestor legături (tab. 9), se poate calcula căldura de polimerizare:

$$\Delta H = 2(-83{,}2) - (-145{,}8) = -20{,}6 \text{ kcal/mol.}$$

Aceasta arată că pentru monomerii ale căror duble legături nu sînt influențate de natura substituenților, polimerizarea este termodinamic posibilă, reacția fiind exotermă.

În majoritatea cazurilor reale, polimerizarea este termodinamic posibilă, ΔH avînd valori negative ce depind de structura monomerului.

Cinetic, capacitatea de polimerizare este determinată de viteza reacției posibile din punct de vedere termodinamic, la o anumită temperatură. Există reacții de polimerizare termodinamic posibile, care nu au loc datorită energiei de activare (pag. 66) foarte ridicate. Energia de activare poate fi coborîtă de către catalizatori (inițiatori), care modifică astfel mult cinetica acestor reacții. De exemplu, energia de activare E^*, pentru polimerizarea ionică a stirenului cu $AlCl_3$ în CCl_4 este de 1,2 kcal/mol în timp ce cu etillitiu în toluen de 16 kcal/mol.

22.2.1.2. **Procedee de polimerizare**

Proprietățile polimerilor sintetici depind îndeosebi de puritatea monomerilor și de condițiile în care are loc polimerizarea, mai ales de temperatură. Reacțiile de polimerizare fiind exoterme este importantă realizarea îndepărtării căldurii de polimerizare pentru a se evita creșterea vitezei de reacție pînă la explozie.

Alegerea unor metode de lucru care să permită dirijarea ușoară a procesului de polimerizare și obținerea de produse cu calitățile dorite a dus la realizarea a trei procedee de polimerizare.

Polimerizarea în bloc (sau în masă). După acest procedeu, reacția are loc în sistem omogen, fără agitare, în recipientul (forma) de polimerizare introducîndu-se numai monomerul și inițiatorul (ca peroxidul de benzoil). Îndepărtarea căldurii de reacție este dificilă deoarece pe măsura avansării reacției, masa de reacție își mărește viscozitatea.

Pentru evitarea supraîncălzirilor locale, care au ca efect obținerea unor grade de polimerizare neuniforme, se lucrează cu cantități reduse de polimer și la o durată mare de încălzire moderată (de ordinul zilelor sau săptămînilor).

Prin acest procedeu se obțin blocuri de polimeri subțiri fără bule de gaze sau fisuri.

Procedeul este folosit la polimerizarea metacrilatului de metil și stirenului.

Polimerizarea în soluție. Monomerul se diluează cu un solvent cu care monomerul să nu formeze soluții prea vîscoase și care să ușureze agitarea și reglarea temperaturii. Căldura de reacție se răspîndește în toată masa soluției, iar temperatura de lucru este limitată de temperatura de fierbere a solventului.

Soluției i se adaugă un inițiator solubil în monomer și uneori un regulator al gradului de polimerizare.

Procesul de polimerizare este influențat de temperatură și de natura solventului care poate acționa ca inhibitor, agent de întrerupere a lanțului sau ca agent de transfer de lanț.

În funcție de alegerea solventului se disting două variante pentru polimerizarea în soluție.

Într-o variantă se folosește un solvent în care este solubil atît monomerul cît și polimerul. Soluția de polimer se poate folosi direct sub formă de lac; dacă este necesar, solventul și monomerul nereacționat se separă de polimer prin distilare sau prin precipitare cu lichide în care polimerul nu se dizolvă.

În altă variantă se folosește un solvent în care este solubil numai monomerul; polimerul rezultat fiind insolubil, se depune sub formă unui precipitat și se separă prin centrifugare sau filtrare. În această variantă se obțin polimeri cu mase moleculare mai mari decît în prima variantă.

Procedeul polimerizării în soluție, fiind mai scump, se aplică mai rar decît celelalte procedee. El este folosit de obicei la obținerea de lacuri, care conțin macromolecule cu mase moleculare mai reduse, de exemplu, la polimerizarea acetatului de vinil.

Polimerizarea în mediu apos. Mediul de dispersie, apa, nu dizolvă nici monomerul și nici polimerul. Se disting două procedee: polimerizarea în emulsie, și polimerizarea în suspensie.

Polimerizarea în emulsie, se realizează în prezența inițiatorilor solubili în apă (persulfat de potasiu, apă oxigenată). Monomerii sînt aduși sub formă de emulsie, folosind emulgatori, care determină obținerea unei dispersii fine a monomerului în apă. Acesta trece în particule sferice de 1—10 μ, care în timpul polimerizării se reduc la 1/10 din diametrul inițial, iar polimerul se obține sub forma unei emulsii foarte stabile numite latex. Ca emulgatori se folosesc săpunuri, alchil-aril-sulfonații de sodiu etc. Pentru a împiedica spargerea emulsiei, se folosesc așa-numiții coloizi de protecție, ca: amidonul, gelatina și alcoolul polivinilic, care sînt compuși macromoleculari solubili în apă.

Prin acest procedeu se realizează polimerizarea clorurii de vinil și copolimerizarea butadienei cu α-metilstirenul în vederea obținerii de cauciuc.

Polimerizarea în suspensie se realizează folosind inițiatori solubili în monomer (peroxid de benzoil etc.). Polimerul obținut se prezintă sub formă de particule numite perle, care se pot separa ușor de mediul de dispersie prin decantare.

Polimerii în suspensie se obțin în absența emulgatorului. Pentru evitarea aglomerării particulelor de polimeri se folosește un stabilizator de suspensie

(gelatină, alcool polivinilic, talc, bentonită etc.) care este îndepărtat din polimer prin spălare.

Folosind acest procedeu se realizează viteze de polimerizare și mase moleculare mari.

Procedeul este folosit la polimerizarea stirenului și a clorurii de vinil.

22.2.2. Polimerizarea monomerilor nevinilici (Poliadiția)

Formal reacțiile de *poliadiție* au loc prin migrarea unor atomi de hidrogen, ce permite realizarea unor adiții succesive cu formarea corespunzătoare de compuși stabili.

După natura monomerilor reacțiile de poliadiție pot fi de *homopolimerizare* și de *copolimerizare*.

Reacțiile de homopolimerizare (prin migrare) sînt amorsate de molecule cu grupe active ca: R—OH, H_2O, HX. De exemplu, polimerizarea formaldehidei (pag. 242) în prezența urmelor de apă:

$$HOH + CH_2O \longrightarrow HO{-}CH_2{-}OH$$

$$HO{-}CH_2{-}OH + CH_2O \longrightarrow HO{-}(CH_2O)_2{-}H$$

$$HO{-}(CH_2O)_i{-}H + CH_2O \longrightarrow HO{-}(CH_2O)_{i+1}{-}H$$

De asemenea, polimerizarea oxidului de etilenă în prezență de alcool (pag. 217) și polimerizarea ε-caprolactamei în prezență de apă (pag. 306) sînt reacții de polimerizare prin migrare:

$$R{-}OH + H_2C\underset{\diagdown O \diagup}{\text{——}}CH_2 \longrightarrow RO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

$$RO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + H_2C\underset{\diagdown O \diagup}{\text{——}}CH_2 \longrightarrow RO{-}(CH_2{-}CH_2{-}O)_2{-}H$$

$$RO{-}(CH_2{-}CH_2{-}O)_i{-}H + H_2C\underset{\diagdown O \diagup}{\text{——}}CH_2 \longrightarrow RO{-}(CH_2{-}CH_2{-}O)_{i+1}{-}H$$

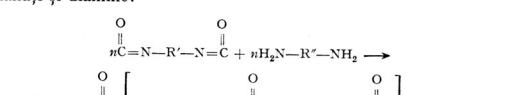
22.2.3. Copolimerizarea monomerilor nevinilici

Se cunosc reacții de poliadiție la care participă două specii de monomeri, formarea noilor legături intermoleculare fiind însoțită de migrarea corespunzătoare de atomi de hidrogen. De exemplu, la formarea poliuretanilor (pag. 315) are loc copoliadiția diizocianaților și diolilor.

$$n\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{=}N{-}R'{-}N{=}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} + nHO{-}R''{-}OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{=}N{-}R'{-}NH{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}\left[O{-}R''{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}NH{-}R'{-}NH{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}\right]_{n-1}{-}O{-}R''{-}OH$$

Tot printr-o reacție de copoliadiție se formează derivații de poliuree din diizocianați și diamine:



22.2.4. Policondensarea

Obținerea compușilor macromoleculari prin reacții de policondensare este însoțită de eliminarea unor compuși secundari cu moleculă mică cum sînt H_2O, R—OH, NH_3, H_2, NaCl, HCl, Cl_2 etc. (tab. 40).

Ecuația reacției generale de policondensare pentru monomeri bifuncționali diferiți, se poate scrie:

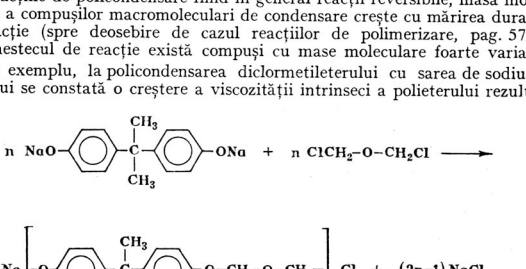
$$n\text{a—A—a} + n\text{b—B—b} \rightleftharpoons \text{a—[—A—B—]}_n\text{—b} + (2n-1)\,\text{ab}$$

iar ecuația reacției monomerilor identici dar cu grupe funcționale diferite (caz mai rar) poate fi scrisă:

$$n\text{a—A—b} \rightleftharpoons \text{a—[—A—]}_n\text{—b} + (n-1)\,\text{ab}$$

Reacțiile de policondensare fiind în general reacții reversibile, masa moleculară a compușilor macromoleculari de condensare crește cu mărirea duratei de reacție (spre deosebire de cazul reacțiilor de polimerizare, pag. 578). În amestecul de reacție există compuși cu mase moleculare foarte variate.

De exemplu, la policondensarea diclormetileterului cu sarea de sodiu a dianului se constată o creștere a viscozității intrinseci a polieterului rezultat



(și deci și a maselor moleculare) odată cu creșterea duratei de reacție (fig. 68).

Randamentul în polieter crește, de asemenea, cu creșterea duratei de reacție (fig. 69).

Echilibrul reacțiilor de policondensare poate fi deplasat în sensul formării de compuși cu mase moleculare mari, prin îndepărtarea compușilor secundari

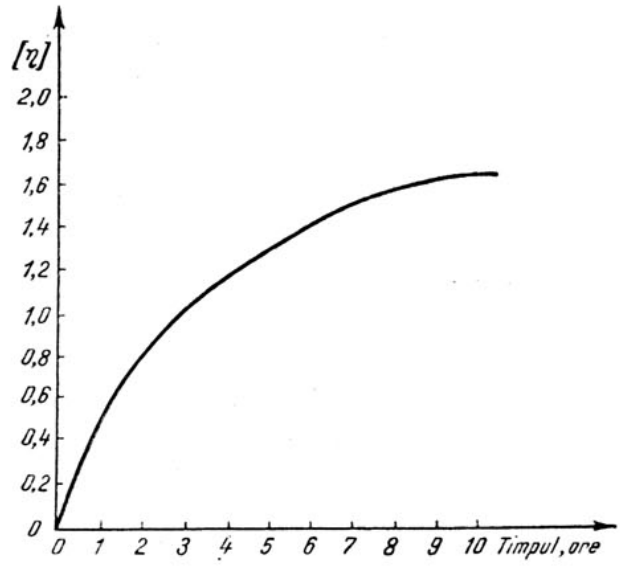


Fig. 68. Variația viscozității intrinseci, a polieterului rezultat prin policondensarea diclormetileterului cu sarea de sodiu a dianului în funcție de durata reacției.

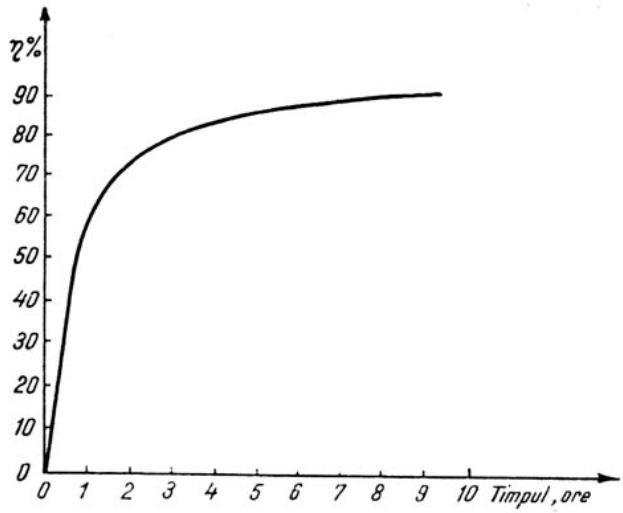


Fig. 69. Variația randamentului de polieter, rezultat prin policondensarea diclormetileterului cu sarea de sodiu a dianului, în funcție de durata reacției.

cu masă moleculară mică, dar odată cu aceasta viscozitatea crescînd nu se pot realiza compuși macromoleculari cu mase moleculare foarte mari.

Reacțiile de policondensare de echilibru care prezintă astfel de dezavantaje și care se realizează în soluție sau în topitură pot fi transformate în *reacții de neechilibru* prin realizarea lor la suprafața de separare a două faze lichide. Pentru aceasta cei doi reactanți (monomeri) de tip a—A—a și b—B—b, se dizolvă separat, în solvenți nemiscibili (cum este apa și hidrocarburile sau derivații halogenați). Reacția de policondensare are loc la suprafața de separare a fazelor cu formarea compușilor secundari cu molecule mici solubili în apă și a compușilor macromoleculari, care rămîn la suprafața de separare a fazelor. Reacțiile de policondensare realizate în astfel de condiții se numesc *reacții la interfață.*

Pentru îndepărtarea compușilor macromoleculari de la suprafața de separare a fazelor se folosește o agitare puternică.

Folosind policondensarea la interfață se obțin compuși cu mase moleculare pînă la 500 000.

Prin reacții de policondensare, folosind monomerii corespunzători, se obțin poliesteri, polieteri, poliacetali, baze S c h i f f, poliazine, poliamide, poliuretani, poliimide etc. (tab. 40).

Monomerii folosiți în reacțiile de policondensare pot avea două sau mai multe grupe funcționale pe moleculă. Numărul mediu de grupe funcționale care revin unei molecule de monomer dintr-un sistem este numit *funcționalitate* și se notează cu f. De exemplu un hidroxiacid, un aminoacid sau un amestec de acid dicarboxilic cu alcool dihidroxilic au $f = 2$.

Dacă în sistem se găsește și un component monofuncțional (ca impuritate) atunci $1 < f < 2$, iar dacă se află și un component polifuncțional (glicerină, uree, fenol) atunci $f > 2$.

Compuși macromoleculari de policondensare rezultați din compuși bifuncționali de tipul

a—A—a+b—B—b

Prima grupă funcțională (a)	*Monomer care conține grupa (a)*	*A doua grupă funcțională (b)*	*Monomer care conține grupa (b)*	*Legătura între verigile lanțului*	*Denumirea compusului macromolecular*
—OH	Alcool polihidroxilic	HO—	Alcool polihidroxilic	—O—	Polieter
—OH	Idem	Cl—	Dicloralcan	—O—	Polieter
—OH	Idem	HOOC—	Acid policarboxilic	—COO—	Poliester
—OH	Idem	ROOC—	Esterul unui acid policarboxilic	—COO—	Poliester
—OH	Idem	ClCO—	Clorura unui acid policarboxilic	—COO—	Poliester
—OH	Fenol polihidroxilic	ClCO—	Idem	—COO—	Poliester (poliarilat)
—Cl	Dicloralcan	NaOOC—	Sarea unui acid dicarboxilic	—COO—	Poliester
—OH	Alcool polihidroxilic	O=C	Compus dicarbonilic	—O—CH—O—	Poliacetal
$—NH_2$	Poliamină	O=C	Idem	—N=CH—	Bază Schieff polimerizată
$—NH_2$	Hidrazină	O=C	Idem	—N=CR—	Poliazină
$—NH_2$	Poliamină	HOOC—	Acid policarboxilic	—CO—NH—	Poliamidă
$—NH_2$	Poliamină	ROOC—	Esterul unui acid policarboxilic	—CO—NH—	Poliamidă
$—NH_2$	Uree	$(HO—CH_2)—OH$	Formaldehidă	$—NH—CH_2—$	Aminoplaste
$—NH_2$	Poliamină	ClCO—	Clorura unui acid policarboxilic	—CO—NH—	Poliamidă
$—NH_2$	Poliamină	Cl—	Esterul diclorcarbonic al glicolului	—NH—CO—O—	Poliuretan
—H	Fenol	$(HO—CH_2)—OH$	Formaldehidă	$—CH_2—$	Fenoplaste
$NH_2—NH_2$	Hidrazină	HOOC—	Acid dicarboxilic		Poliaminotriazol
—H	Hidrocarburi aromatice	—Cl	Compuși clorurați ($AlCl_3$)	C—C	Polihidrocarburi

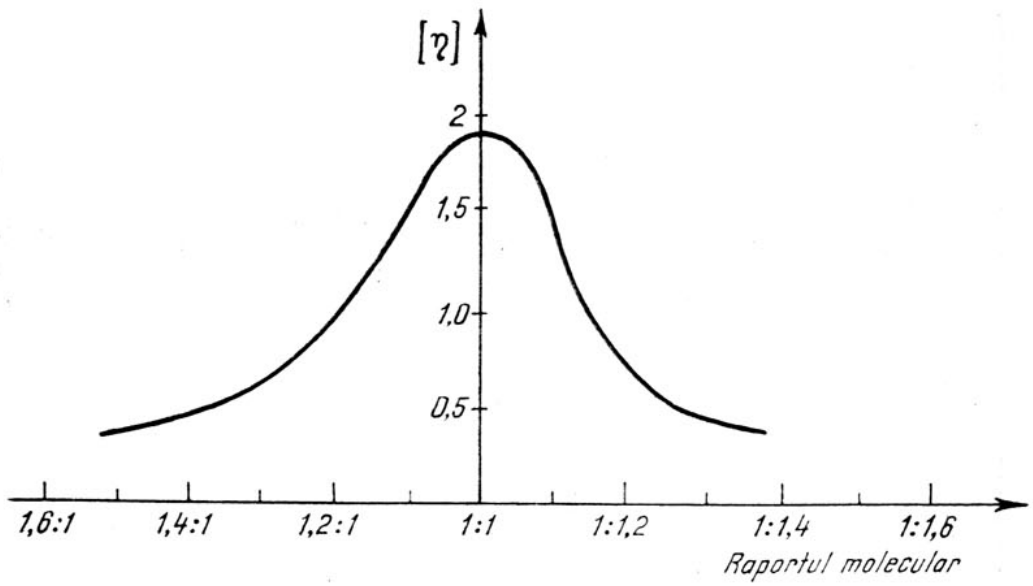


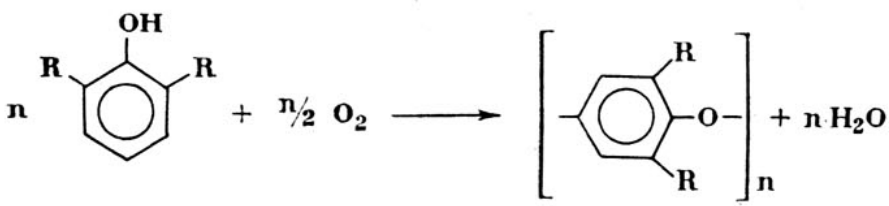
Fig. 70. Variația viscozității intrinseci în funcție de raportul molecular al reactanților (dian și bisclormetileter) la policondensarea la interfață.

Sistemele la care $f = 2$ conduc la compuși macromoleculari liniari, iar cele la care $f > 2$ la compuși macromoleculari tridimensionali.

Dacă într-o reacție de policondensare heterofuncțională, a—A—a+b—B—b, unul din monomeri se ia în exces, reacția nu poate avansa pînă la consumarea, tuturor grupelor funcționale ci se întrerupe cînd s-au terminat grupele funcționale în minoritate, iar macromoleculele au la capete grupe funcționale identice provenite de la monomerul luat în exces.

Determinarea viscozității intrinseci, $[\eta]$, de exemplu pentru polieterii rezultați la policondensarea sării de sodiu a dianului cu diclormetileterul, pune în evidență dependența valorii viscozității intrinseci (și deci a masei moleculare) de raportul molecular între reactanți. Ea este maximă pentru raportul 1:1 (fig. 70). Dependența randamentului de raportul dintre reactanți este similară.

Pentru obținerea de compuși macromoleculari se pot folosi și reacții de homopolicondensare a monomerilor bifuncționali ca acidul ε-aminocapronic (pag. 306) care uneori sînt favorizate de prezența oxigenului. De exemplu, policondensarea 2,6-dialchilfenolilor cu oxigenul în prezența sărurilor cuproase, catalizatori:



22.3. PROPRIETĂȚI FIZICE

Compușii organici obișnuiți, cu molecule mici, se pot prezenta în trei stări de agregare, solidă (cristalină), lichidă și gazoasă ce constituie faze diferite. Trecerile dintr-o stare de agregare în alta sînt numite *transformări de specia I.*

Stării de agregare lichidă îi corespund două stări fizice, *sticloasă* și *fluidă* care nu constituie faze aparte (deoarece prin răcirea lichidelor proprietățile termodinamice variază continuu).

La compușii organici macromoleculari stării de agregare lichide îi poate corespunde o a treia *stare fizică*, numită *înalt elastică* în care mobilitatea elementelor structurale este intermediară aceleia corespunzătoare stărilor sticloasă și fluidă.

Compușii macromoleculari pot exista în două stări de agregare; cristalină și lichidă (amorfă) nu și în stare gazoasă.

La *temperatura de topire a cristalelor Tt*, se produc transformări de specia I. Trecerea din starea sticloasă în cea înalt elastică, la *temperatura de vitrifiere*, T_v, se aseamănă cu o transformare de specia a II-a spre deosebire de trecere de la starea înalt elastică la starea fluidă, la *temperatura de curgere* T_{cu} care nu prezintă caracteristicile acestor transformări.

Pentru prelucrarea și utilizarea lor, compușii macromoleculari sînt caracterizați prin *temperatura de topire*, sau prin *temperatura de vitrifiere* și *de curgere*. Determinarea acestor temperaturi caracteristice se realizează prin trasarea *curbelor termomecanice*.

Valorile temperaturilor termomecanice depind de natura polimerului și de masa moleculară pentru același polimer.

Solubilitatea compușilor macromoleculari depinde, de asemenea, de structura macromoleculelor și de mărimea lor.

Pentru practica utilizării polimerilor interesează soluțiile concentrate, ca în cazul obținerii fibrelor sintetice, a adezivilor, a lacurilor, a fracționării polimerilor, sau la plastifierea lor. Pentru determinarea structurii macromoleculelor sînt interesante soluțiile diluate în care interacțiile dintre molecule devin neînsemnate. Datorită dimensiunilor uriașe ale macromoleculelor, soluțiile macromoleculare au unele proprietăți comune cu solurile coloidale.

Spre deosebire de compușii obișnuiți, polimerii, înainte de a se solvi, se umflă, (își măresc volumul păstrîndu-și forma), înglobînd o cantitate de solvent de pînă la 1000%. Umflarea este limitată de miscibilitatea limitată a componenților sau de structura reticulată a polimerului.

22.4. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Transformările chimice ale compușilor macromoleculari pot fi grupate în:

— reacții ale grupelor funcționale;

— reacții de degradare;

— reacții de reticulare.

Unele reacții chimice sînt comune cu ale compușilor cu molecule mici, cum sînt reacțiile grupelor funcționale, altele decurg diferit în funcție de mărimea moleculelor cum sînt unele reacții de degradare.

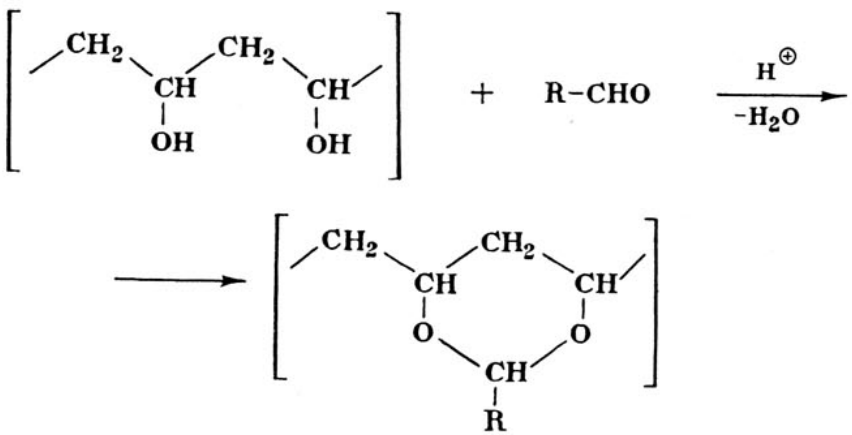
22.4.1. Reacții ale grupelor funcționale

Reacțiile grupelor funcționale de pe catena principală a macromoleculelor, care duc la schimbarea compoziției chimice a compusului macromolecular, fără schimbarea catenei principale (fără modificarea gradului de polimerizare), sînt numite *transformări polimer-analoge* (H. Staudinger).

Unii compuși macromoleculari nu pot fi obținuți direct prin polimerizare sau policondensare fie pentru că nu se cunosc monomerii respectivi fie că, atunci cînd sînt cunoscuți, nu polimerizează. Ei se obțin prin transformări polimer-analoge.

De exemplu, esterii și eterii celulozei se obțin prin acilarea sau nitrarea celulozei și respectiv prin alchilarea sau acilarea celulozei la grupele —OH (pag. 466). Alcoolul polivinilic se obține prin hidroliza poliacetalului de vinil (pag. 192).

Printr-o altă transformare polimer-analogă, acetalizare, alcoolul polivinilic se poate transforma în poliacetali (folosiți în industria lacurilor și vopselelor).

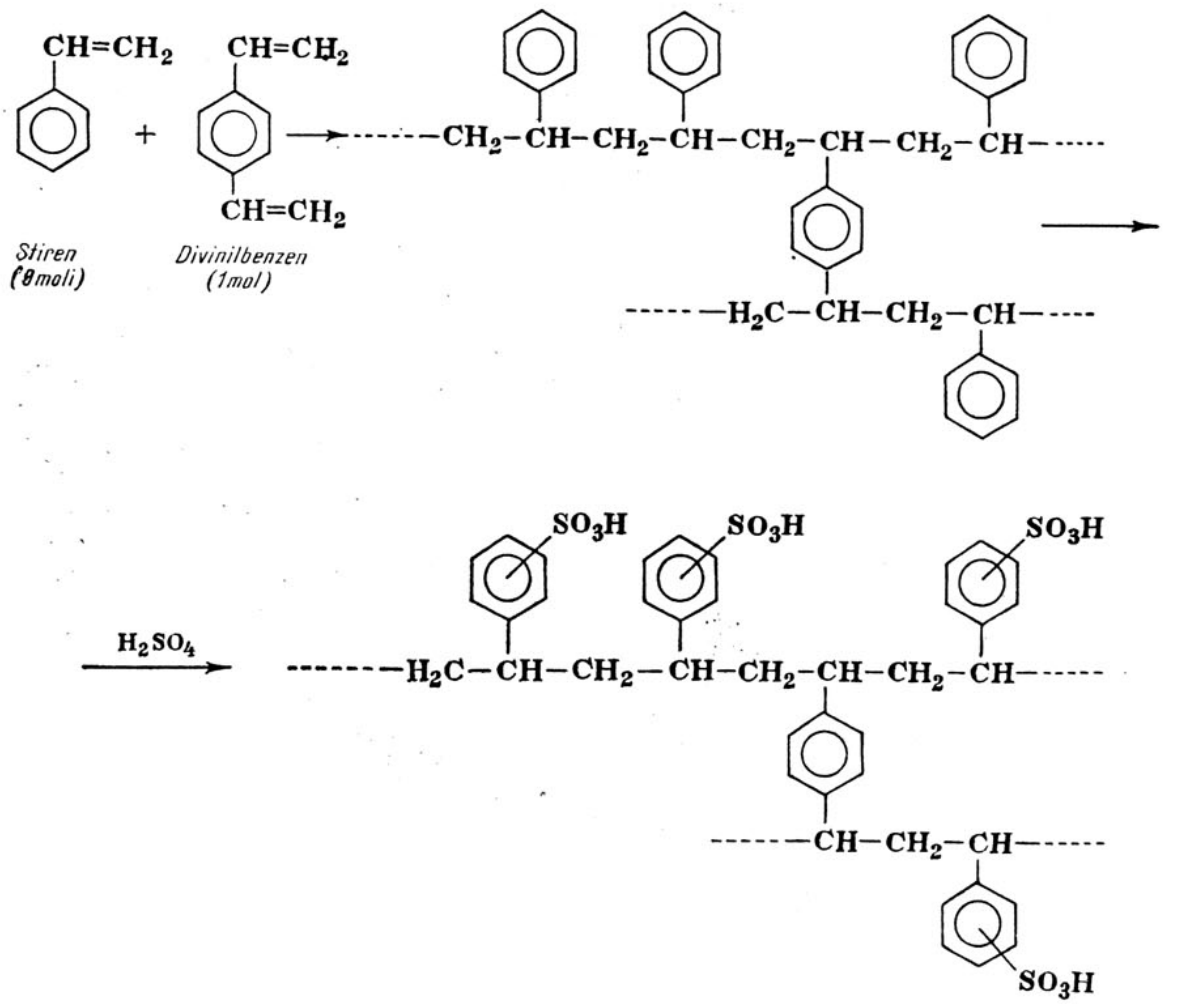


Pe reacția grupelor funcționale terminale cu diferiți reactivi se bazează determinarea maselor moleculare. Metoda este specifică compușilor macromoleculari de policondensare, cu condiția cunoașterii mecanismului de policondensare pentru a se putea prevedea dacă fragmentele inițiatorului se localizează la unul sau la ambele capete ale lanțului. De exemplu, se poate determina masa moleculară (medie numerică) a polietilenglicolului (pag. 217) prin acilare folosind agent de acilare în exces și hidroliza excesului la acidul carboxilic corespunzător care se titrează cu baze.

O serie de alte grupe funcționale ca —OCOR, —CHO, —COCl, —$CONH_2$, —CONH—NH_2, —CONHOH, —SO_3H, —SO_2Cl, —$H_{aromatic}$, pot participa la reacții polimer-analoge.

De o deosebită importanță este substituția hidrogenului de pe nucleele aromatice ale catenelor cu grupe funcționale cu scopul obținerii de rășini schimbătoare de ioni. De exemplu, prin sulfonarea unui produs macromole-

cular rezultat prin copolimerizarea stirenului cu divinilbenzen (compus bifuncțional) se obține un polielectrolit.

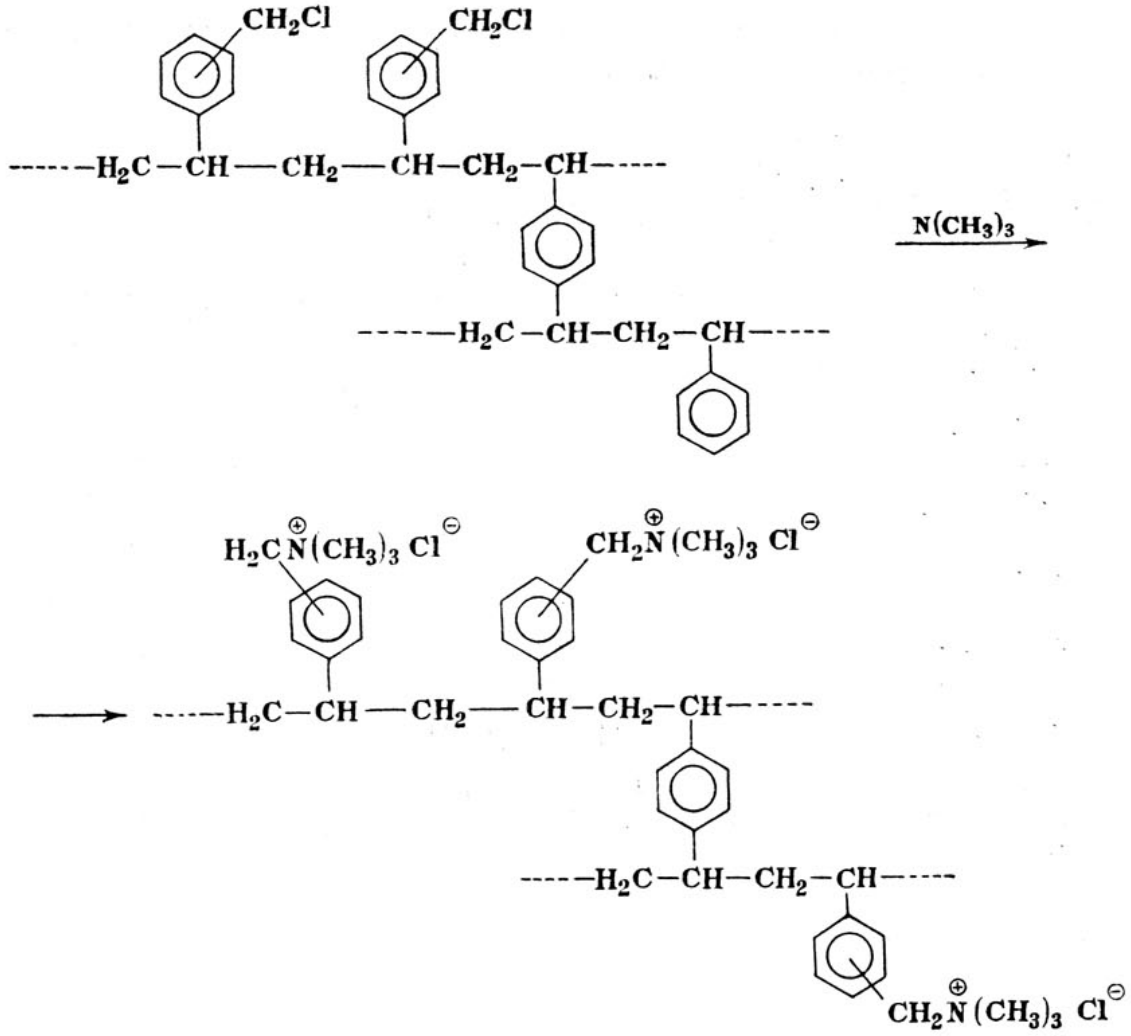


Sulfonarea polistirenului duce la un compus solubil în apă, de aceea se folosește polistirenul reticulat cu divinilbenzen.

Produsul sulfonat, prezentat sub formă de granule, este un *cationit* puternic, el schimbînd ioni de hidrogen cu cationi din soluțiile cu care este pus în contact.

Copolimerul obținut din stiren și divinilbenzen poate fi clormetilat, iar produsul clormetilat prin tratare cu amine terțiare trecut în săruri cuaternare de amoniu, care se pot folosi ca schimbători de anioni, *anioniți*.

La Combinatul chimic Victoria, se produc, cu numele general de *vionit* cationiți puternic acizi cu grupa activă $-SO_3H$, slab acizi cu grupa activă $-COOH$ și anioniți puternic bazici cu grupa activă $-N(CH_3)_3OH$ sau slab bazici cu grupa $-NH(CH_3)_2OH$.



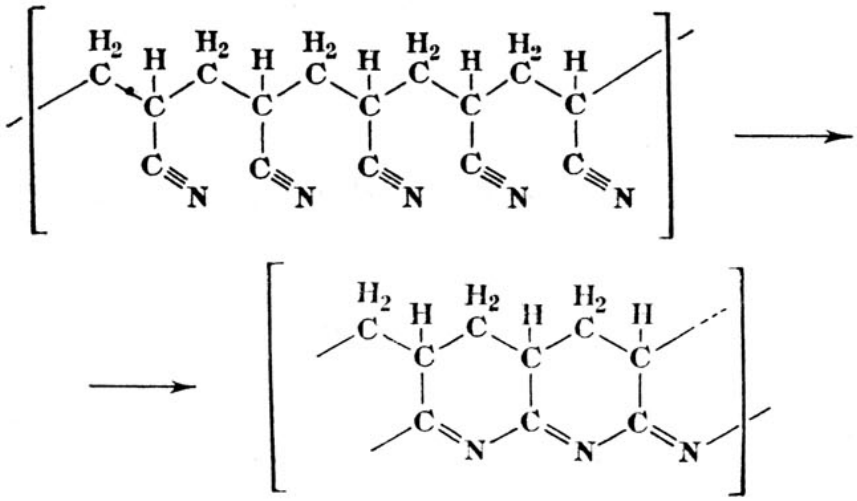
22.4.2. Reacții de degradare

Compușii macromoleculari se pot degrada ca urmare a ruperii legăturilor chimice din catenele principale. Degradarea poate merge la unii compuși macromoleculari pînă la monomeri. Astfel, celuloza poate fi hidrolizată pînă la glucoză (pag. 464), polimetacrilatul de metil trece în metacrilat de metil, cauciucul natural în izopren.

Degradarea polimerilor este dorită uneori, dar la majoritatea lor ea nu este dorită. De exemplu, deșeurile de polimetacrilat de metil se depolimerizează la încălzire pînă la monomer, care astfel recuperat este din nou polimerizat. Policlorura de vinil se degradează în timp cu eliminare de acid clorhidric, proces nedorit.

Prin încălzirea la peste 200°C poliacrilonitrilul se colorează în galben-roșu și în final în negru ca urmare a reacțiilor intramoleculare ce duc la formarea

unui polimer rigid cu heterocicluri în catenă. Spectrele *IR* arată formarea de legături conjugate —C=N—.



Degradarea polimerilor se poate produce sub acțiunea agenților fizici, după un mecanism radicalic sau prin acțiunea unor agenți chimici.

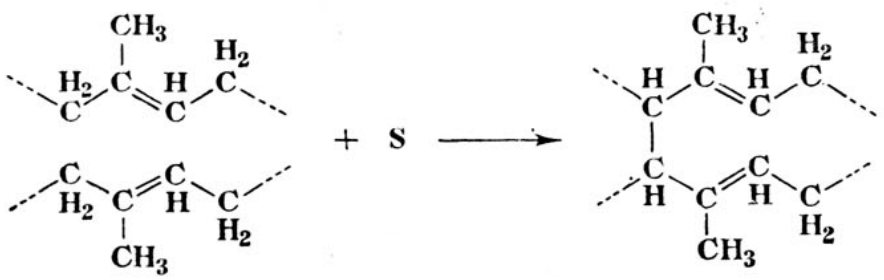
Degradarea compușilor macromoleculari care pot fi instabili sau reactivi, sub acțiunea căldurii, care poate provoca ruperea catenei principale sau eliminarea unor molecule mici, se studiază cu ajutorul analizei termogravimetrice (*A.T.G.*). Se folosesc în acest scop derivatografe care înregistrează simultan curba termogravimetrică (*T.G.*), derivata curbei termogravimetrice (*D.G.T.*), curba de analiză termică diferențială (*A.T.D.*) și curba reprezentînd creșterea temperaturii în funcție de timp (*T*).

22.4.3. Reacții de reticulare

Reacțiile de reticulare, de țesere a macromoleculelor liniare cu formarea de structuri tridimensionale se pot produce în timpul sintezei polimerilor (ca în cazul copolimerizării stirenului cu divinilbenzenul) sau în timpul prelucrării polimerilor ca în cazul cauciucului sau al compușilor macromoleculari termoreactivi (fenoplaste, aminoplaste etc.).

Prima reacție cunoscută de reticulare, care are și astăzi o deosebită importanță practică, este *vulcanizarea* prin care un polimer plastic (un cauciuc) este transformat într-un produs elastic.

Vulcanizarea constă în încălzirea compusului macromolecular (la 130—160°C) cu sulf (1—4%) sau alți agenți de vulcanizare (peroxizi, compuși azoici) cînd se formează punți (legături C—C) transversale între lanțurile macromoleculare filiforme.



Cu ajutorul spectrometriei de *IR* s-a demonstrat că punțile create sînt legături C—C și nu C—S cum se credea mai înainte. Se pot vulcaniza polimeri care conțin în macromoleculele lor duble legături ce activează legăturile C—H din pozițiile α.

22.5. REPREZENTANȚI

22.5.1. Polietilena

Polietena, polietilena, polimetilena, $(—CH_2—CH_2—)_n$ este produsul de polimerizare al etenei în care *n*, gradul de polimerizare are valoarea de 640—1 250.

După procedeele de polimerizare folosite se disting trei tipuri de polietilenă: de înaltă presiune, de presiune medie și de joasă presiune.

Polietilena de înaltă presiune se obține prin polimerizarea radicalică a etenei, inițiată de oxigen molecular (pînă la 0,05%) la presiune de 1 000—1 500 at și 190°C. Ea se prezintă sub formă de masă cornoasă translucidă, cu cristalinitate redusă, datorită structurii ramificate produsă prin reacțiile de transfer de lanț din timpul polimerizării.

Polietilena de presiune medie rezultă prin polimerizarea etenei, într-un solvent (toluen, xileni) în care se află un catalizator solid (oxid de Cr, V, Mo depus pe $Al_2O_3 \cdot SiO_2$).

Polietilena de joasă presiune se obține sub formă de pulbere prin polimerizarea etilenei la presiune atmosferică sau puțin ridicată (pînă la 5 at) în soluție de hidrocarburi inerte în prezența *catalizatorului* Ziegler (de exemplu, din trietilaluminiu și tetraclorură de titan). Ea are o structură liniară cu grad de cristalinitate ridicat (tab. 41).

TABELA 41

Unele proprietăți fizico-mecanice ale polietilenelor

Indici	*De înaltă presiune*	*De joasă presiune*
Densitate, g/cm³	0,913—0,929	0,951—0,952
Masă moleculară (medie numerică)	18 000—35 000	
Masă moleculară (medie ponderală)	—	70 000—800 000
Numărul de duble legături la 1 000 atomi de carbon	0,3—0,6	0,3—0,8
Gradul de cristalinitate, %	53—67	80—90
Modul de elasticitate la încovoiere, kg/cm²	1 500—2 500	5 500—8 000
Limita rezistenței la încovoiere, kg/cm².	120—170	200—380

Cele mai utilizate sînt polietenele de presiune ridicată (ce se obțin la noi în țară la Brazi și Pitești) și cele de presiune joasă (ce se obțin la Pitești).

Toate tipurile de polietenă sînt insolubile în solvenți organici pînă la 60—70°C, dar peste aceste temperaturi încep să se dizolve în hidrocarburi și compuși clorurați.

Polietena are o rezistență chimică foarte bună, specifică alcanilor. La rece nu este atacată de acizi și baze dar la cald (80—100°C) este atacată de acidul sulfuric concentrat și de către acidul azotic concentrat.

Fiind termoplastică se prelucrează prin injecție sau extrudere în forme, folii sau fibre rezistente. Se utilizează la izolarea conductorilor și cablurilor electrice (datorită proprietăților electroizolante), la obținerea de tuburi, obiecte de uz casnic, ambalaje, protejarea prin pulverizare a suprafețelor metalice împotriva coroziunii etc.

Datorită stabilității chimice ridicate și nemiscibilității cu majoritatea produselor farmaceutice (tab. 42) polietilena este folosită frecvent în practica farmaceutică.

În tabela 42 sînt prezentați coeficienții de absorbție ai cîtorva produse farmaceutice, reprezentînd pierderea produsului, pe seama absorbției de către pereții ambalajului de polietilenă. Aceste pierderi variază de la 0,003

TABELA 42

Absorbția unor produse de uz farmaceutic în polietenă (de înaltă presiune) la 20°C *(în procente greutate)*

Preparat farmaceutic	*Coeficient de absorbție, %*	*Preparat farmaceutic*	*Coeficient de absorbție, %*
Acid clorhidric, 35%	0,09	Fenol	0,58
Alcool etilic, 95%	0,50	Formol, 36%	0,06
Amoniac, soluție 26%	0,07	Glicerină	1,16
Apă distilată	0,05	Salicilat de metil	4,48
Apă oxigenată, 27%	0,06	Tetraclorură de carbon	32,93
Cloroform	20,02	Ulei de ricin	2,01
Eter etilic	7,84	Untură de pește	3,28

la 1,46 g, la ambalajele de 50 ml și de la 0,14 la 79,25, la ambalajele de 5 000 ml. Ele arată că polietena poate fi folosită la obținerea de flacoane pentru majoritatea produselor farmaceutice lichide.

Astăzi, polietena este frecvent folosită la obținerea de bușoane pentru flacoane, capace pentru cutii din polistiren, tuburi, folii pentru ambalarea tabletelor și confecționarea de pungi pentru transportul și depozitarea prafurilor.

Sterilizarea flacoanelor din polietilenă se poate realiza prin încălzire la 105°C. La temperaturi mai mari se deformează.

22.5.2. Polipropilena

Polipropena $\left[\begin{array}{l}-CH_2-CH-\\ \qquad\quad |\\ \qquad\quad CH_3\end{array}\right]_n$ se obține prin polimerizarea stereospecifică a propenei (pag. 105). Masa moleculară a polipropenei determinată viscozimetric, atinge 580 000.

Polipropena are proprietăți asemănătoare cu polietena cu deosebirea că avînd temperatura de topire mai ridicată decît a polietenei (165°C), poate fi transformată în fire.

Din polipropenă se pot obține folii, flacoane, cutii, seringi. Polipropena este recomandată pentru articole care vin în contact cu alcoolul etilic de 96%.

Articolele din polietenă se pot steriliza prin încălzire în autoclav la 120—128°C.

Din polipropenă se pot obține recipiente, flacoane pentru preparate sub formă de unguente, pulveri, granule și tablete.

22.5.3. Polistirenul

Polistirenul sau *polivinilbenzenul* $\left[\begin{array}{l}-CH_2-CH-\\ \qquad\quad |\\ \qquad\quad C_6H_5\end{array}\right]_n$ se obține prin polimerizarea în suspensie (ca la Combinatul de cauciuc sintetic din orașul Gh. Gheorghiu-Dej) sau în bloc a stirenului. Masa moleculară variază între 80 000 și 120 000.

Este un polimer termoplastic, rigid, solubil în acetonă, eter, hidrocarburi aromatice, compuși halogenați și insolubil în apă, acizi și alcooli. Are proprietăți dielectrice foarte bune.

Polistirenul este stabil, la temperatura camerei, la acțiunea acizilor concentrați, soluțiilor concentrate de amoniac, de hidroxizi alcalini, glicerină, alcool etilic, uleiuri minerale, fluor, clor, iod, cloramină, perhidrol etc.

Articolele din polistiren rezistă condițiilor de lucru din domeniul sanitar și higienic.

Are o rezistență termică scăzută (~80°C).

Industrial se produc trei sorturi de polistiren:

Polistirenul de uz general obținut numai din stiren este incolor, transparent și se poate colora. Este prelucrat mai ales prin injecție în scopul obținerii de ambalaje, ca: pahare, cutii, capace filetate pentru sticle, role pentru benzi de magnetofon, stilouri, creioane cu pastă etc. Din polistiren nu se obțin flacoane și butelii. De aceea polistirenul este folosit la obținerea de ambalaje mai ales pentru forme farmaceutice tari și moi. Pentru lichide se pot folosi ambalaje sub formă de pahare dacă se închid cu capace din produse macromoleculare mai moi, ca polietena (pag. 587). Ambalajele din polistiren sînt recomandate pentru păstrarea timp îndelungat a unguentelor care conțin vaselină, glicerină, ulei de floarea-soarelui și a preparatelor farmaceutice conținînd iod, mentol, bromcamfor, ulei de vaselină etc. Frecvent sînt folosite pentru preparate sub formă de pulberi, granule, tablete, drageuri și pilule.

Polistiren rezistent la șoc, obținut prin copolimerizarea stirenului cu butadienă; avînd proprietăți fizico-mecanice superioare este folosit la obținerea articolelor tehnice rezistente la șoc.

Polistiren expandat, obținut prin tratarea perlelor de polistiren (rezultate la polimerizarea în suspensie) cu *n*-butan sub presiune, urmată de încălzirea lor (în forme) cînd are loc expandarea (creșterea diametrului perlelor și sudarea lor). Produsul rezultat sub formă de blocuri celulare are greutate specifică foarte mică, 0,075 (mai mică decît a plutei). Este folosit la ambalaje pentru piese casabile sau ușor deformabile, de exemplu, pentru flacoane din sticlă și ca material izolator termic și fonic.

22.5.4. Policlorura de vinil

Policlorura de vinil $\left(\begin{array}{c}-CH_2-CH-\\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; Cl\end{array}\right)_n$ se obține prin polimerizarea clorurii de vinil (pag. 173) în mediu apos la 40—80°C și 5—12 at, folosind inițiatori ca peroxidul de benzoil, hidroperoxidul de cumil, persulfatul de potasiu sau de amoniu etc. și emulgatori ca gelatina, alcoolul polivinilic, metilceluloza etc.

Policlorura de vinil are masa moleculară cuprinsă între 30 000 și 150 000, în funcție de condițiile de polimerizare și masa specifică de 1,34—1,4 g/cm^3. Stabilitatea termică se ridică pînă la 70—90°C.

Policlorura de vinil se prelucrează prin extrudere, în fire, tuburi și țevi, iar prin calandrare în foi cu sau fără suport textil.

Sub acțiunea căldurii, luminii și a oxigenului suferă modificări chimice cu formarea de acid clorhidric, peroxizi și hidroperoxizi, compuși hidroxilici și carbonilici. Descompunerea începe la temperatura de 100°C fiind pronunțată la 130—150°C și are loc cu eliberarea de acid clorhidric.

Articolele din policlorură de vinil rezistă, fără încălzire, la acțiunea sărurilor minerale, a apei, a soluțiilor apoase de amoniac hidroxizi alcalini, a etanolului, glicerinei, fenolului, grăsimilor, acizilor grași, soluțiilor apoase de acid clorhidric.

Se dizolvă numai în cetone ciclice, tetrahidrofuran și greu în tetraclorură de carbon și clorbenzen.

În practica farmaceutică se folosește ambalarea comprimatelor între două foi de policlorură de vinil. Aceste ambalaje sînt de 27—45 de ori mai puțin permeabile decît cele de celofan, folosite frecvent din care cauză se recomandă pentru păstrarea îndelungată a comprimatelor. Cutiile de policlorură de vinil neplastifiată pot fi folosite pentru unguente. Folosirea articolelor din policlorură de vinil plastifiată este limitată de ușoara migrare a plastifiantului lichid (în cantitate de pînă la 60%).

22.5.5. Politetrafluoretilena

Politetrafluoroetilena, polidifluormetilena, sau teflonul, $(-CF_2-CF_2-)_n$, se obține prin polimerizarea tetrafluoretilenei (pag. 174) în bloc, în suspensie sau în emulsie. Polimerul rezultat sub formă de praf se presează în tablete,

care la rîndul lor se pot transforma la 360—380°C într-o masă compactă. Are o densitate de 2,12—2,28 g/cm³ și o temperatură de vitrifiere ridicată, $T_v \simeq$ $\simeq$ 325°C. Are, de asemenea, o stabilitate chimică excepțională. Reacționează numai cu sodiul metalic la peste 300°C sau cu fluorul sub presiune. Este un foarte bun izolator electric. Politetrafluoretilena este utilizată în industria chimică și în aeronautică sub formă de piese sau straturi izolatoare, care funcționează în medii corosive sau la temperaturi ridicate.

În practica farmaceutică este folosită la obținerea de eprubete, capace cu filet pentru borcane și ambalaje de tip pahar. Fiind suficient de moale, este folosită la obținerea de garnituri, la capacele cu filet, în condițiile în care capacele (dopurile) și borcanele sau flacoanele sînt constituite din materiale mai dure (sticlă, polietenă de joasă presiune, polipropenă). Se recomandă ca articolele ce se utilizează la temperaturi mai ridicate de 50—70°C să fie fierte în prealabil în apă pentru îndepărtarea substanțelor solubile în apă.

22.5.6. Polidiene

Prin polimerizarea monomerilor divinilici rezultă polimeri care mai conțin cîte o dublă legătură, pentru fiecare unitate structurală, ce permite vulcanizarea lor.

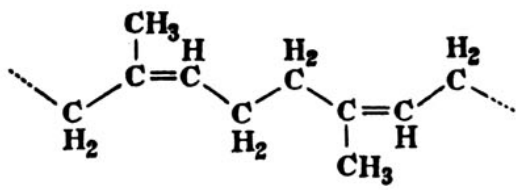
Polidienele au o flexibilitate ridicată în jurul temperaturii obișnuite, ceea ce face ca ele să fie folosite ca elastomeri.

Dintre polidiene importanță practică deosebită au:

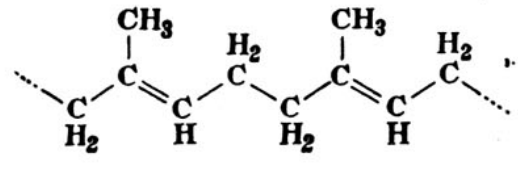
Polibutadiena, nestereoregulată, care conține în catenă atît meri 1—4 cît și 1—2 (pag. 117) și polibutadiena *cis* 1-4, obținută prin polimerizarea butadienei în prezență de butil-litiu, care are o rezistență la uzură mai mare cu 30—40% decît cauciucul natural.

Copolimerul butadienei cu *α-metilstirenul*, care se fabrică în țara noastră, conținînd 30% α-metilstiren (pag. 107), are largi utilizări la obținerea de articole tehnice din cauciuc, încălțăminte etc.

Poliizoprenul, $(-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-)_n$ se găsește în natură sub formă de polimeri stereoregulați, cauciucul natural *(cis)* și gutaperca *(trans)*.



Cauciuc natural



Gutaperca

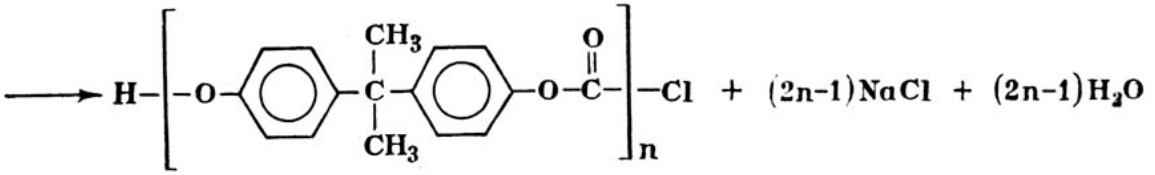
Poliizopren cu configurația *cis* 1-4, în proporție de 94% se poate obține pe cale de sinteză prin polimerizarea izoprenului (pag. 114) în prezența sistemului catalitic $Al(C_2H_5)_3TiCl_3$ sau a compușilor organolitici.

Copolimerul izoprenului cu izobutilena, numit *butilcauciuc*, are utilizări tehnice deosebite datorită permeabilității reduse la gaze, de 10—20 ori mai mică decît a cauciucului natural.

22.5.7. Policarbonați

Policarbonații sînt poliesteri ai acidului carbonic cu diferiți bisfenoli care se pot obține pe una din următoarele căi:

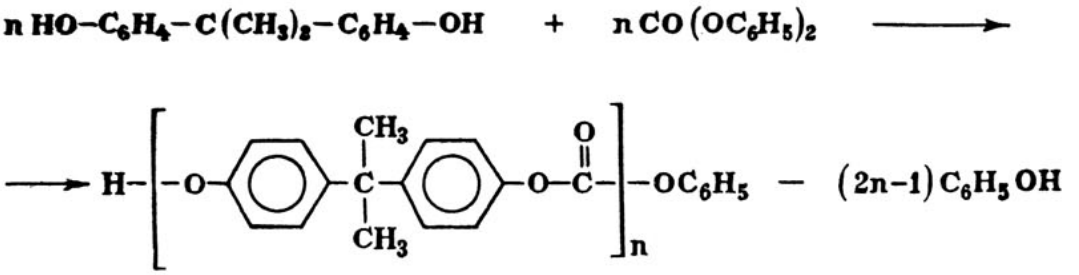
1) Direct prin reacția fosgenului cu un bis-fenol cum este 2,2-bis (*p*-hidroxifenil)propanul (pag. 238) în prezența hidroxidului de sodiu sau a aminelor terțiare:



Policondensarea se realizează la interfață, introducînd fosgenul gazos în soluția apoasă a bisfenolului în prezență de clorură de metilen la 27—30°C.

Polimerii inferiori trec în polimeri înalți dacă se folosesc catalizatori cum sînt sărurile cuaternare de amoniu, clorura de trietil-benzilamoniu sau trietilamina. Polimerul este spălat cu apă de produsele secundare de reacție (NaCl, $NaHCO_3$) sau de excesul de hidroxid.

2) Prin interesterificarea diesterilor acidului carbonic cum este difenilcarbonatul și un bisfenol, la încălzire în prezența oxidului de zinc catalizator:



Reacția decurge în topitură în prezență de gaz inert la 200—210°C prin creșterea continuă a vacuumului pînă la 1 mm Hg, cînd distilă fenolul.

Policarbonații sînt termoplastici $T_v \simeq 140$°C și $T_{cu} \simeq 268$°C. Au o densitate de 1,2 g/cm³ și o rezistență la lovire de 40 de ori mai mare decît a polistirenului. Masa lor moleculară variază între 20 000 și 100 000. Se pot prelucra prin injecție, extrudere, presare, formare la vacuum etc.

Policarbonații au o bună stabilitate în contact cu aerul atmosferic, cu umiditatea și radiațiile ultraviolete din care cauză nu necesită stabilizatori. Nu sînt atacați de soluțiile de 20% acid azotic sau clorhidric, de sărurile minerale, apa oxigenată, formalină, soluții alcoolice, grăsimi, hidrocarburi, baze slabe. Ei sînt dizolvați sau descompuși de majoritatea solvenților organici, acizi organici și minerali concentrați sau baze tari.

Datorită proprietăților lor, policarbonații sînt folosiți la obținerea de filme fotografice și de pelicule protectoare, ale unor piese grele, rezistente la șoc și variații de temperatură. Se recomandă utilizarea lor în contact cu soluții apoase, de apă-alcool și de grăsimi, ca picături pentru ochi sau soluții injectabile, sub formă de bușoane pentru flacoane, de flacoane și capace,

BIBLIOGRAFIE

1. Albert, F., Bărbulescu, N., Holszky, C., Greff, C. *Analiza chimică organică.* București, Editura tehnică, 1970.
2. Alinger, L. N. și Alinger, J. *Structura moleculelor organice.* București, Editura științifică, 1973.
3. Angelescu, E. și Cornea, F. *Probleme teoretice de chimie organică.* București, Editura didactică și pedagogică, 1969.
4. Aliușin, T.M., Artemel, A. I. și Trakman, Iu. D. *Sinteticeskie polimerî v otcesvennoi farmațevticeskoi praktike.* Moskva, Medițina, 1974.
5. Avram, M. și Mateescu, Gh. D. *Spectrometria în infraroșu. Aplicații în chimia organică.* București, Editura tehnică, 1966.
6. Badea, F. și Kerek, F. *Stereochimie.* București, Editura științifică, 1974.
7. Badea, F. *Mecanisme de reacție în chimia organică.* București, Editura științifică, 1972.
8. Bărbulescu, E., Bărbulescu, N., Greff. C. *Reacții ale compușilor organici.* București, Editura tehnică, 1972.
9. Beral, E. și Zapan, M. *Chimie organică.* Ed. 5, București, Editura tehnică, 1973.
10. Borsdorf, R. și Scholtz, M. *Spektroskopische Methoden in der Organischen chemie.* Berlin, Akademie Verlag, 1964.
11. Finar, I. L. *Organic Chemistry* (vol. I), VI-Ed, London, Longman, 1973.
12. Gruia, M. și Vasu, S.S. *Cataliza și biocataliza în chimia modernă,* București, Editura științifică, 1967.
13. Gautier, A. J. și Miocque, M. *Précis de chimie organique* (II) Paris, Masson, 1969.
14. Ginsburg, D. *Organic Chemistry,* series II, vol. V. *Alicyclic Compounds,* London-Boston, Butterworths, 1976.
15. Haiduc, I., *Chimia compușilor metalorganici.* București, Editura științifică, 1974.
16 Henderson, B. R., Goldish, M. D., Harris, R. E., Marsi, L. K., Mayfield, L. D. și Osborne, E. C. *Probleme de chimie organică.* București, Editura științifică 1973 (trad. din lb. engleză).
17. Hendrickson, D. J., Cram D. J. și Hammond, G. S. *Chimie organică,* București, Editura științifică și enciclopedică, 1976 (trad. din lb. engleză).
18. Liteanu, C., Gocan S., Hodișan, T. și Nașcu, H. *Cromatografia de lichide.* București, Editura științifică, 1974.
19. Morrison, T. R. și Boyd, N. R. *Organic Chemistry.* Boston, Allyn and Bacon Inc. 1974.
20. Nenițescu, D. C. *Chimie organică,* vol. I și II, ed. 7, București, Editura didactică și pedagogică, 1974.
21. Nenițescu, D. C., Cantuniari, P. I. și Dinulescu, G. I. *Nomenclatura chimiei organice.* București, Editura Academiei R.P.R., 1960.
22 Nuțiu, R., Tîrnăveanu, A. și Vîlceanu, R. *Exerciții de chimie organică,* Timișoara, Editura Facla, 1974.
23. Pogany, I., și Banciu N. *Metode fizice în chimia organică.* București, Editura științifică, 1972.

24. Purdela, D. și Vilceanu, R. *Chimia compușilor organici ai fosforului și ai acizilor lui*. București, Editura Academiei R.S.R., 1965.
25. Pavlov, B. și Terentiev, A. *Chimie organique*, Moscou, Editions Mir, 1970.
26. Posternak, T. *Les cyclitols*. Chimie, Biochimie, Biologie. Paris, Ed. Hermann, 1962.
27. Roberts, D.J. și Caserio, C. M. *Modern organic chemistry* (II) New-York-Amsterdam, W.A. Benjamin, Inc. 1967.
28. Renoult, J. *Chimie organique*, Paris, Société d'Edition d'Enseignement Supérieur, 1970.
29. Sanielevici, H. și Floru, L., *Sinteza intermediarilor și a coloranților*. București, Editura didactică și pedagogică, 1971.
30. Stepanenko, N. B. *Organiceskaia himia*. Moskva, Mediția, 1975.
31. Simiti, I. și Schwartz, I. *Structură chimică activitate biologică*, Cluj, Dacia, 1974.
32. Tchoubar, B. *Les mecanismes reactionnels en chimie organique*. Paris, Dunod, 1968.
33. Secăreanu, Șt. *Chimie organică medicală*. București, Editura didactică și pedagogică, 1964.
34. Szejtli, J. *Säerehydrolyse glykosidischer Bindungen*. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1976.
35. Waddington, J. D. *Organic chemistry*, London, Mills and Boon Limited, 1968.
36. Whiffen, H. D. *Spectroscopia*. București, Editura științifică, 1970.
37. Zeno, S. *Biochimie cuantică*. București, Editura științifică, 1973.
38. Zugrăvescu, I. și Petrovanu, M. *Chimia N-ilidelor*. București, Editura Academiei R.S.R., 1974.

INDEX ALFABETIC *

A

Absorbție (absorbtivitate) 44
Acetaldehidă (v. aldehidă acetică)
Acetanilidă 367
Acetali 231
Acetat de benzil 306
Acetat de celuloză 467
Acetat de izoamil 202
Acetat de etil 288, 292
Acetat de *terț*-pentil 94
Acetat de *n*-propil 292
Acetilacetat de etil 341 u, 500
Acetilacetonă 244
Acetilcolină 400
Acetilenă 112
Acetilnaftalină 144
Acetilpirol 485
Acetiluri 111
Acetofenonă 224, 244
Acetonă 224, 239, 244
Acetonitril 24, 310
Acetoximă 235
Acid acetic 256, 264, 265
  acridinic 518
  acrilic 271, 273
  adeninic 534
  adipic 269, 270
  alilacetic 273
  alocinamic 279
  aminoacetic 321, 384
  m-aminobenzoic 394
  o-aminobenzoic v. Acid antranilic
Acid *p*-aminobenzoic 335, 394
  ε-aminocapronic 306
  aminogluconic v. Acid glucozaminic
  2-aminopropionic v. Alanină
  p-aminosalicilic 209, 339
  o-anilinsulfonic 366
  p-anilinsulfonic 365
  antranilic 394
  arabonic 457
  arahic 275, 294
  arsanilic 428
  arsinic 427
  arsonic 427
  ascorbic 459
  aspartic 385
  atrolactic 280
  atropic 280
  barbituric 521, 522
  benzensulfinic 118, 413
  benzensulfonic 118, 412u
  benzilic 246
  benzoic 118, 276, 278, 336
  benziliden malonic 234
  benzofenon-*o*-carboxilic 288
  benzoilformic 263, 333
  β-brompropanoic 272, 319
  butiric 256, 264, 266, 294
  terț-butilcarboxilic 256
  camforsulfonic 545
  caprilic 264, 294
  caprinic 264, 294
  capronic 264, 294
  carbamic 314

---

* Prin litera u, se indică „și paginile următoare"; cifrele grase indică pagina unde compusul este descris amănunțit. Clasele de compuși sînt menționate în cuprins.

Acid carboetoxiciclohexan-2-carboxilic 289
carbotiolic 405
carbotioic 405
carbotionic 405
2-ceto-gulonic 459
γ-cetovalerianic, v. Acid levulic
chinaldinic 517
chininic 517
chinolic 41, 516
cinamic 279
cincomeronic 41
cinconinic 517
citidilic 534
citidin-5′-fosforic 534
citric 323
cloracetic 200, 263
clorsuccinic 325
clorpropanoic 271
clorsulfonic 414
colanic 551
colic 551
crotonic 273
cumaric 335
cumarinic 335
dehidroascorbic 459
dezoxiadenilic 535
dezoxicitidilic 535
dezoxiguanilic 535
dicloracetic 319, 330
diclorfenoxiacetic 200
2,4-dinitrobenzoic 276
o,o′-dinitrodifenic 330
o,o′-diclordifenic 330
elaidic 275
fenilacetic 278
fenilacrilic, v. Acid cinamic
fenilarsinic 427
fenilarsonic 427
α-fenil-β-hidroxipropanoic v. Acid tropic
p-(fenilazo) benzensulfonic 376
3-fenilpropanoic 276
fenilsulfamic 326
fenolsulfonic 203
formic 256, 264
fosfogliceric 474
ftalamic 394
ftalic 41, 276, 278, 293
fumaric 97
galactonic 458
galactozaharic 458
Acid galacturonic 458
galic 339
gliceric 326
glicerinfosforic 222, 298
glicolic 189, 321, 322
glicoxilic 189, 340, 528
gluconic 449, 456,
glucozaharic 450
glucozaminic 460
glucuronic 450
glutamic 392
guanilic 534
hidratropic 280
hidrocinamic 279
m-hidroxibenzoic 336
o-hidroxibenzoic, v. Acid salicilic
p-hidroxibenzoic 194, 335, 336
α-hidroxipropanoic, v. Acid lactic
β-hidroxipropanoic 272, 321
γ-hidroxivalerianic 322
indigo-5,5′-disulfonic 569
isatinic 491
izocrotonic 273
izoftalic 276, 278
izonicotinic 513
izovalerianic 266
lactic 322, 325, 326
lauric 264
levulic 340, 453
linolenic 275, 294
linolic 275, 294
litocolic 531
maleic 97, 293
malic 323, 325
malonic 234, 268, 270
mandelic 326
metacrilic 274
mezotartric 328
miristic 264, 294
mucic v. Acid galactozaharic
α-naftalensulfonic 144
β-naftalensulfonic 144
nicotinic 513
oleic 274, 294
oxalic 189, 267, 270
palmitic 264, 294
peracetic 300
perbenzoic 300, 340,
picolic 513
picric 151, 202, 352

Acid 2,3-piridindicarboxilic, v. Acid chinolic
piruvic 343, 385
propionic 256, 264, 266
pteroilglutamic v. Acid folic
ricinoleic 275, 274
salicilic 336u
salicilsalicilic 337
spiroheptandicarboxilic 330
stearic 264, 294
succinic 268, 270
sulfanilic v. Acid *p*-anilinsulfonic
tartric 323, 328, 329
tereftalic 140, 176, 178, 293
o-toluic 276
p-toluic 140
trifenilacetic 163
3,4,5-trihidroxibenzoic v. Acid galic
tropic 280
undecilenic 275
uric 527
uridilic 534
uridin-5,5'-fosforic 534
valerianic 256, 264
vinilacetic 273
Acilare 132, 136, 283, 287, 366, 382, 395
Acilazidă 307
Acizi aldonici 449
arilarsonici 337
dezoxiribonucleici 523 u
ribonucleici 532 u
sulfenici 407
sulfinici 405, 407, 413
sulfonici 405, 407, 414u.
uronici 450
zaharici 450
Acridan 518
Acridină 518
Acrihin 518
Acrilonitril 310
Acroleină v. aldehidă acrilică
Adamantan 71, 235
Adenină 530, 534
Adenozină 534
Adermină v. Vitamina B_6
Adiție aldolică 233
Adiție electrofilă 115
Adiție, *cis-trans* 91, 235
Adrenalină 403
Alanil-glicină 380
Alanină 384, 386, 392
Alantoină 528
Albastru acid 565
Albastru de metilen 568
Albumină din sînge 595
Alcalicelulоză 467
Alchilare 130, 132, 135
Alchilarilsulfonați de sodiu 413, 221
Alchiluretani 315
Alcool alilic 167, 176, 179, 186
benzilic 186, 240
n-butilic 93, 179, 185
sec-butilic 176, 185
cetilic 179, 185
cinamilic 241
crotilic 179, 249
n-decilic 179
3,4-dimetoxibenzilic 240
β-feniletilic 186
n-hexilic 179
o-hidroxibenzilic 237
p-hidroxibenzilic 236
izoamilic 179, **185**
izobutilic 176, 179
izopropilic 176, 179
metilic 176, 184
polivinilic 192
propargilic 119, 185
n-propilic 179, **185**
Alcooli etoxilați 220
polihidroxilici 449
Alcoxizi 181
Aldazine 235
Aldehidă acetică 243, 244
acrilică 248
azelaică 274
benzoică 240, 242, 243, 244, 279
Aldehidă-amoniac 232
Aldehidă-n-butirică 227, 243
cinamică 241, 249
crotonică 233, 242, 248
formică 115, 224, 235, 236 u, 242, 243
D-glicerică 326, 332, 457
glicolică 189
glutarică 506
izobutirică 227, 243
2-metil-butirică 224
pelargonică 274
propargilică 249
salicilică 204, 224, 279
succinică 247
veratrică 240

Alder 117, 248
Aldimine 235
Aldocetene 249
Aldolizare v. Adiția aldolică
Aldosteronă 553
Alenă 114, 129
Alicină 410
Alizarină 255, 568
Aloxan 528
Aloxantină 528
Amfinaftochinonă 252
Amidine 310
Amidon 469
Amidoximă 310
Amilază 462, 472
Amilopectină 470
Amiloză 470
Amilsodiu 435
4-Aminoacetamidă 560
Aminofenazonă 501
o-Aminofenilacetat 402
m-Aminofenol 209, 402
o-Aminofenol 402
Aminoglucoză 460
Aminopteridină 531
2-Aminotiazol 495
Aminoxiloxani v. Silanamine
Analiză elementară 31u
Androsteronă 552
Anetol 218
Anestezină 325
Anhidridă acetică 286, 287
ftalică 288, 140
glutarică 369
maleică 97, 117, 145, 249, 286, 480, 481
succinică 286, 369
Anilină 391, 366, **367**
Anioniți 583
Anion radical 430
Anisol 201, 218
Anomeri 445
Antifebrină v. Acetanilidă
Antioxidanți 296
Antociani 508
Antocianidine 508
Antracen 146u, 255, 430
Antrachinonă 141, 252, 255
Antranil 495
Antranol 206, 255
Antronă 206, 255
Apresolină 525
Arabani 457
Arabinoză 457, 460
Arabitol 457
Arginină 392
Arhenius 17
Ariluretani 315
Aromatizare catalitică 127
Arsine 426
Arsinoxid 427
Asparagină 392
L-Aspartil-3-fenil-L-alaninmetil-ester 395
Atropizomerie 430
Auxocrom 50, 554
Azidă 307, 372
Azimidobenzen v. Benzotriazol
Azine 235
Azometan 152
Azorubin 704
Azulenă 123

B

Baeyer 82u
Balată 338
Barbital 523
Baze cuaternare de amoniu 358
Baze pentru unguente 297
Baze pirimidinice 532
Baze purinice 532
Baze Schiff 235
Bazicitatea aminelor 362
Benzaldehidă v. Aldehidă benzoică
Benzaldoximă 382
1,2-Benzantracen 149
Benzen 118u, 127, 141
Benzenazoanilină 371
Benzenazobenzen v. Azobenzen
Benzenazo-*p*-dimetilaminoazobenzen 376
Benzen azo *p*-toluen 376
Benzensulfoclorură 414
Benzhidrol v. Difenilmetanol
Benzidină 377
Benzillitiu 433
Benzilsodiu 430
Benzimidazol 498
Benzină 157
Benziloxazoli 449
Benzoat de benzil 241
o-Benzochinonă 207

p-Benzochinonă 207, 210, 251, 252
Benzodioxan 208
Benzofenonă 245, 426
Benzofuran 481
Benzoină 242, 246
Benzonitril 276
Benzopirani 507
Benzopirazină 526
Benzopiridazine 524
Benzopirol 488
Benzotiazol 496
Braconnot 570
Bisfenol A 238
2,2-Bis(*p*-hidroxifenil)propan v. Bisfenol A
Boeseken 189
Bohr N 19
Borazină 441
Bornan 542
Borneol 543
Boroxină 441
Benzopirazoli 502
3,4-Benzpiren 149
Benzotiofen 483
Benzotriazol 502
Berkeley 19
Betainâ 426
Bicicloalcani 91
Biciclo-[1,1,0]-butan 91
Biciclo-[4,4,0]-decan 91
Biciclo-[2,2,1]-heptan 91
Biciclo-[4,3,0]-nonan 91
Bifenil 141
Broglie L. de 20
2-Brombutan 159
Bromoval 317
N-Bromsuccinimidă 305
Bromură de etilamoniu 357
fenilmagneziu 186
metilamoniu 356
metilhidroxoniu 181
metilmagneziu 278
pirilmagneziu 485
Bromuri ale acizilor 282
1,3-Butadienă 112u →
n-Butan 72, 75, 114
1,4-Butandiol 188, 190 ←
1-Butanol v. Alcool *n*-butilic
2-Butanol v. Alcool *sec*-butilic
Butanonă v. Metil etil cetonă
1-Butenă 93, 95
2-Butenă 95
Butilbenzen 142
Butillitiu 434
1-Butină 107
2-Butină 107
Butirat de etil 273
Butirat de izoamil 293
γ-Butirolactamă 389
β-Butirolactonă 251
Butlerov A. M. 16, 17
t-Butoxietan v. Etil *t*-butil eter

C

Cacodil 427
Cadaverină 369
Cadinen 538
Cafeină 529
Cahn-Ingold-Prelog, convenţia 331
Căldură de ardere 66
Căldură de formare 65
Căldură de reacţie 65u
Camfen 544
Camfor 543u
Cantuniari 89
Caprolactamă 306
Carbamat de amoniu 315
Carbamat de etil v. Etiluretan
Carbazol v. Dibenzopirol
Carbinol 176
Carbon asimetric 324
Carboximetilcelulozâ 468
Cardiazol v. Pentametilentetrazol
Carvacrol 205
Caroteni 538, 546
Carveoli 539
Carvomenten 541
Carvonă 538
Catalazâ 395
Catechine 508
Catecol 206, 208
Cauciuc 538
Cefaline 297
Celobiazâ 462, 466
Celobiozâ 462, 465
Celofan 469
Celulazâ 466
Celuloid 467
Celuloză 464u
Celuloză hidrat 467

Cerebrozide 458
Ceruri 291, 298
Cetali 231
Cetazine 235
Cetene 249u
Cetocetene 249
Cetoxime 235
Chinhidronă 251
Chinină 516
Chinolină 41, 513
Chinolidină v. Metilchinolină
Chinonă v. *p*-Benzochinonă
p-Chinonimină 251
Chinonmonoximă v. *p*-Nitrozofenol
Chinoxalină v. Benzopirazină
Chiralitate moleculară 330
Cianamidă 317
Cianat de amoniu 15
Cianoalcooli v. Cianhidrine
Cianguanidină 317
Cianhidrine 230, 231
Cianură de benzil 278, 284
Cianură de *p*-bromdiazoniu 370
Cianură de fenil 308
Cianură de metil 308
Cicloadiție 81
Cicloalcani 79u
Ciclobarbital 523
Ciclobutadienă 121
Ciclobutan 79, 83, 86
Ciclohexan 80, 83u, 89
Ciclohexan-spiro-ciclopentan 90
1,3-Ciclohexandiol 210
1,3-Ciclohexandionă 209
Ciclohexanol 93, 179, 186, 198
Ciclohexanonă 225, 244, 245, 266, 269
Ciclohexenă 93
2-Ciclohexenă-spiro-2'-ciclopentenă 90
Ciclohexilamină 530
Ciclohexilfenilcarbinol 576
Cicloоctatetraenă 121
Cicloparafine 19
Ciclopentadienă 122, 167
Ciclopentadienil sodiu 430
Ciclopentadienură (ion de) 122
Ciclopentan 79, 80, 83, 86
Ciclopentan-spiro-ciclobutan 90
cis-1,2-Ciclopentandiol 102
trans-Ciclopentandiol 102
Ciclopentanonă 81, 234, 269
Ciclopentilidenciclopentanonă 234
Ciclopropan 79, 53, 86, 88
Cinconină 515
Cinolină v. Benzopiridazină
Cisteină 393, 397
Cistină 393, 397
Citidină 534
Citozină 522, 534, 536u
Citral 540
Citronelol 539
Cloral v. Tricloracetaldehidă
1-Clor-2-acetoxibenzen 289
Cloranil 254
Clorbenzen 230
1-Clor-2-ciclohexenă 166
Clorchin 517
Clorhidrat de cadaverină 359
Clorhidrat de putresceină 359
2-Clor-metilbutan 162
Clorofile 493
Cloroform 172
Cloroformiat de alchil 315
  etil 314
  benzil 390
Clorpromazină 520
Clorurare 132
Clorura acidului cloracetic 389
Cloruri ale acizilor 262, 282
Clorură de acetil 284, 245, 282
  alil 166
  benzendiazoniu 162, 369, 379
  benzil 168, 278
  benziliden 168, 225
  benzoil 282, 284
  n-butil 93
  terț-butil 165
  carbamil 314
  carbonil 313
  dietiloxoniu 214
  etil 173
  de formil 262, 284
  de metil 159, 161, 163
  de metilen 172
  de *p*-nitrobenzoil 285
  de vinil 169, 173
Cocsificare 125
Coeficient molar de extincție 44
Colamină 297
Colantren 149
Colestan 549

Colesterol 550
Colină 297, 512
Colodiu 467
Coloranți biliari 493
Compuși bisulfitici 232
Compuși organomagnezieni 258, 277, **436**
Condensare benzoinică 242
crotonică 233
Configurație atactică 105
izotactică 105
sindiotactică 105
Conformații eclipsate 71, 72
intercalate 71, 72
sin și anti 72
Constantă de cuplaj 55, 57
Constanta lui *Plank* 20
Convenția de simbolizare *R S* 331
Convenția de simbolizare *D L* 326
Coprostan 549
Cortizonă 553
Criptosantină 548
Crisoină v. Tropeolină
Cromenoli 507
Couper 16
Crafts 130
Crezol 194, 197, 205
Crisen 550
Cromofor 50
Cromatografie de adsorbție 45
de repartiție 45
în strat subțire 38
pe hîrtie 37
Cromogen 554
Cumarină 280
Cumaronă v. Benzofuran
Cuplare spin-spin 55

D

Dalton 19
Decahidronaftalină 145
Decalină v. Decahidronaftalină
Decan 68, 69
cis-Decalină 92
trans-Decalină 92
Decahidrochinonă 316
Degradare *Curtius* 307
Hofmann 305, 308, 359, 394
Losen 307
Ruff 456
Dehidrogenare catalitică 114
Densitate optică 44
Deplasări chimice 53
Dezoxicarticosteronă 553
Dezoxiriboză 457
Dextran 475
Dextrină 472
Dextrogir 324
Dextroză 463
Dezoxiadenozină 534
Dezoxicitidină 534
Dezoxiguanozină 534
Dezoxinucleotide 535
Dezoxiribozide 534
1,5-Dezoxitimidină 534
Dezoxiuridină 534
Diacetonalcool 534
Diacetil 246
Diacetilftalat 288, 293
Dialchilfosfiți 223
Dialil 247
1,4-Diaminobutan 356
Dian v. Bisfenol A
Diastază 470
Diazoaminobenzon v. Triazenă
Diastereoizomeri 327
Dibenzantracen 149
Dibenzencrom 123
Dibenzofuran 242
Dibenzopirazină 526
Dibenzopirol 491
Dicetenă 251
Dicetotetrahidropurină v. 2,6-Dihidroxipurină
Dicetopiperazină 388, 526
Diciclohexilcarbodiimidă 391
Diciclopentilidenciclopentanonă 234
1,4-Diclor-1,4-dihidronaftalină 145
1,2-Dicloretenă 63
2,4-Diclorfenol 237
Diclormaleinimidă 487
Diels O. 116
Diene 116
Dietilamină 360, 361
Dietanolamină 401
o-Dietilbenzen 142
Dietilhidroxilamină 364, 365
Di-2(etilhexil)fosfat 222
Dietilenglicol 216, 217, 129
Difenil v. Bifenil
Difenilamină 368, 360

Difenilbutanol 186
Difenilcetonă v. Benzofenonă
Difenilenoxid v. Dibenzofuran
Difeniletan 146
Difenileter 212
Difenilină 476
Difenilmetan 142
Difeniloxid 482
Difenilsulfonă 413, 415, 416
Dihidrofuran 478
Dihidroindigo 490
1,4-Dihidronaftalină 145
Dihidropirol 478
Dihidroxiacetonă 191
Dihidroxiantrachinonă v. Alizarină
Di(*p*-hidroxifenil)metan 236
Dihidroxipurină 529
Dimedonă 247
Dimetilamină 360, 367
p-Dimetilaminobenzen v. Galben de metil
N, N-Dimetilanilină 353, 356, 368
2,3-Dimetil-2,3-Butandiol v. Pinacol
3,3-Dimetil-2-butanonă v. Pinacolonă
2,6-Dimetilfenol 194
Dimetilformamidă **305**, 348
Dimetilftalat 288
Dimetilmetadioxan 114
Dimetiloluree 316
2,2-Dimetilpentan 70
2,3-Dimetilpropan 69
Dimetilsulfonă 409
1,2-Dimetoxibenzen v. Veratrol
m-Dinitrobenzen 351
2,4-Dinitroclorbenzen 380
2,4-Dinitrofenilhidrazină 380
2,4-Dinitrofenol 202
2,4-Dinitrotoluen 347
Dioxan 216, 218
Dipolmoment 62u
Disalicilidă 337
Disilan 418
Disilazani 419
Disulfură 405
Disulfură de alil 410
Dumas 16, 34
o-Divinilbenzen 142

E

Ecuația lui *Schrödinger* 21
Edeleanu L. 126
Efect batocrom 50
electromer 137
de hiperconjugare 347
hipercrom 50
hipocrom 50
hipsocrom 50
inductiv 136, 262, 350, 362
Efedrină 401
Eicosan 69
van Eckenstein 452
Eliminare bimoleculară E_2 164, 195
Hofmann 358
monomoleculară 165
Emulgatori 300
Enantiomeri 324
Energie de activare 66
conjugare 119, 143, 147
legătură 67
localizare 121
Epoxietan v. Oxid de etilenă
Ergosterol 550
Eritritol v. Tetritol
Eritroză 192
Eritrozină 567
Ester fosfonic 425
fosforos 425
Harden-Young 474
Neuberg 474
Robison 474
sulfinic 405
Esteri ai acidului acetilacetic 194, 251
Esteri ai acidului malonic 258, 267, 272
Esteri betacetonici 342
α-Estradiol 552
Estronă 552
Estriol 552
Etan 68, 70, 75, 78
Etandiol v. Etilenglicol
Etanol v. alcool etilic
Etanolamină 216, 500
Etenă 92, 95, 101, 107
Eteratul clorurii de bor 214
Eter etilic 212, **215**
clormetilic 231
de petrol 157

Etilamină 356, 357, 360
Etilceluloză 467
4-Etil-3,3-dimetilheptan 70
N-Etilhidroxilamină 364
Etilencianhidrină 216
Etilenclorhidrină 216
Etilenglicol 187, 189, 190
4-Etil-5-metil-octan 70
Etil-*terț*-butil-eter 212
Etiltioeter 404
Etiluretan 315
Eucaliptol 542
Eugenol 219
Excipienți 300

F

Factor giromagnetic 58
  PP v. Vitamină antipelagroasă
Farnesol 545
Fenacetină 367, 403
Fenantren 146u
Fenantrenchinone 148, 252
Fenazină v. Dibenzopirazină
Fenazonă v. 1-Fenil-2,3-dimetil-5-pirazoloră
Fenetidină 367, 403
Fenil alil eter 200
Fenilacroleină v. Aldehidă cinamică
Fenilazidă 359
p-(Fenilazo) fenol 376
Fenilbutazonă 501
Fenilcloroform 168
Fenilcromonă 508
m-Fenilendiamină 360, 369, 355
o-Fenilendiamină 360, 369
p-Fenilendiamină 251, 356, 360, 369, 556
Fenilglicină 490
Fenilhidrazină 236, 379u, 453, 500
Fenilhidrazone 236, 453
Fenilhidroxilamină 354
Fenilizonitril 311
Fenillitiu 434
1-Fenil-3-metil-5-pirazolonă 501
Fenilosazonă 453
Fenil-sodiu 435
Fenilsulfonamidă 415
2-Fenilpiridină 511
Feniltriclormetan 277
Fenol 194u, 197, 198, 205
Fenobarbital 523
Fenolftaleină 288, 565
Fenotiazină 520
Fenoxazină 519
Fenoxizi 199
Fermentație alcoolică 472
Ferocen 123
Filodienă 116
Fischer E. 435
Flavonă v. Fenilcromonă
Fluoren 149, 435
Fluoresceină 566
2-Fluor-3-metil-butan 159
Fluoroglucinol 206, 210, 211
Formilbenzamidă 503
Formaldehidă v. Aldehidă formică
Formalină v. Formol
Formol 243
Formule brute 31u
  de structură 38
  moleculare 33u
Fosfatide 297
Fosfine 423
Fosfinoxizi 424
Fosfonați v. Dialchilfosfiți
Fosforescență 51
Fosforani 422
Fosforilide 425
Fosgen v. Clorură de carbonil
Frankland 16
Friedel 130
Fructoză 452, **458**, 463
Ftalazină v. Benzopiridazină
Ftalimidă 305
Fulmicoton 467
Fulvene 122
Furan 247, 476, **480**
Furfurol 453, 479

G

Gaiacol 208
Galactani 458
Galactoză 448, 458
Galben de metil 560
  oranj S 561
Gay Lussac 570
Gaz de sinteză 78
Geranial 540
Gerhardt 16
Gliceride 293

Glicerină v. Glicerol
Glicerol 190, 293
Glicilalanină 389
Glicogen 475
Glicocol v. Acid aminoacetic
Glicozide 455
Gliptali 293
Glioxal 189, 246, 496
Glucozamină v. Aminoglucoză
Glucoza 444u, 458
Gmelin L. 15
Grad de polimerizare 103, 571
Grăsimi 293
Guanidină 318
Guanină 530, 534, 537
Guanozină 534
Gudroane 125
Gutapercă 538

H

Halohidrine 231, 399
Halogenare 134
Haworth R.D. 445
Heisenberg W. 21
Heitler W. 26
Heliantină v. Metiloranj
Hemimeliten 125
Hemină 493
Hemoglobină 492
n-Heptan 68
Heptanal 244
Heterozide v. Glicozide
n-Hexan 68
Hexaclorciclohexan 173
Hexacloretan 153
Hexaclorofen 237
Hexahidropirazină 526
Hexafeniletan 153
Hexametiletan 69
Hexandiol 188
Hexitoli 192
Hibridizare 27u
Hidantoină 497
Hidrazidele acizilor carboxilici 307
Hidrazone 235
Hidrazobenzen 349, 377, 380
Hidrindan 150
Hidrinden 150
Hidrocarburi spiranice 90
Hidroceluloze 466
Hidrochinol v. Hidrochinonă
Hidrochinonă 206, **210**, 252
Hidrocortizonă 553
Hidroformilare v. Sinteză oxo
Hidrogenare catalitică 80
Hidroperoxid de cumen 196
Hidroxiantracen 205
8-Hidroxichinolină 517
Hidroxid de benzendiazoniu 369, 370
Hidroxid de trimetilamoniu 358
Hidroxilamină 235, 381, 306, 454
Hidroxihidrochinonă 206
5-Hidroximetilcitozină 522
Hipoxantină 530
Histamină 498
Histidină 498
Hidrurile carbonului 16
Hückel, E. 121, 123

I

Ilenă 426
Ilidă 425
Imidazol 478, 496
Imidazolidină v. Tetrahidroimidazol
Imidazolidine 497
Imidazolidone 497
Imide 305
Imină 310
Iminoeteri 310
Indan v. Hindrinden
Inden 149
Indican 490
Indice de aciditate 296
Indice de iod 297
  saponificare 296
  refracție 60
Indigo 489, 490
Indigotină 569
Indol v. Benzopirol
Indoxil 490
Ingold 331
Ingrediente 298
Inozizol 192
Insulină 395
Interesterificare v. Transesterificare
Inversei Walden 325
α-Inversiune 425
Invertirea zahărului 463

Iodoform 172
2-Iod-*trans*-3-propenă 159
Ion de sulfoniu 410
Iperită 408
Istrati C. 17
Izatină 491
Izoborneol 543 u
Izobutenă 114
Izobutiramidă 305
Izobutironitril 305
Izocianați 308, 315
Izochinolină 41, 515, 517u
Izoeugenol 218, 219
Izohexan 68
Izomerie de catenă 69
de conformație 70, 83
cis-trans la alchene 96
la cicloalcani 87
s-cis s-trans 113
sin-anti 377
Z-E 97, 382
Izonitrili 311
Izopentani 114
Izopren 114, 538
Izopropilbenzen 135, 141
Izovalerianat de izoamil 293
Izoxazol 478, 494
Izoxazolone 494

K

Kekulé A. 15 ,17, 118
Knorr L. 341
Kolbe 263
Kossel W. 17

L

Lactide 322
Lactoglobuline 325
Lactoză 462
Lanolină 298
Laurent 16
Lavoisier 15, 16
Legături covalente 24
Legături de hidrogen 180, 260, 303, 360
Legături semiionice 24
Legea lui *Hess* 66
Leucoindigo v. Dihidroindigo
Lewis G.N. 17, 18, 24
Levogir 324
Levuloză v. Fructoză
Licopen 546
Liebig 31
Limonen 538, 541
Linimente 297
Lisină 388, 392
Loew 455
London F. 26
Luteină v. Zeaxantină
Lutidine 512

M

Maltază 472
Maltoză 461u, 472
Malț 472
D-Manitol 192, 449, 458
Marin A. 155
Manoză 452, 456, 458
Mersoli 413
Melamină 318
Mentadiene 541
p-Mentan 540, 541
Mentol 333, 541
Mercaptali 407
Mercaptani (v. Tioli)
Mercaptide 408, 410
Mercaptoli 407
Mercerizare 467
Mesitilen 111, 131
Metacrilat de metil 274
Metan 68, 75, 78
Metanal v Aldehidă formică
Metandiol 404
Metanol v. Alcool metilic
Metilamină 360, 367
N-Metilanilină 356
o-Metilbenzofenonă 146
Metilbutadienă v. Izopren
2-Metilbutanal v. Aldehidă 2-metilbutirică
2-Metil-1-butanol 185
3-Metil-1-butanol v. Alcool izoamilic
Metil-*sec*-butilamină 356
Metilcarbitol 216
Metilcelosolv 216
Metilceluloză 467
2-Metilchinolină 516
5-Metilcitozină 522
6-Metilcolantren 150

Metiletilamină 356
Metiletilcetonă 224, 244, 245
1-Metil-2-etil-ciclobutan 80
Metileticleter v. Anisol
Metilfosfină 423
2-Metil-4'-hidroxiazobenzen 376
3-Metil-6-izopropilfenol v. Timol
2-Metil-5-izopropilfenol v. Carvacrol
Metillitiu 434
Metiloranj 561
4-Metil-3-penten-2-onă v. Oxid de mesitil
Metipiridine v. Picoline
2-Metilpirol 485
N-Metilpirol 485
2-Metil-1-propanol v. Alcool izobutilic
2-Metil-2-propanol v. Alcool terţbutilic
Metilsilan 419
Metilsodiu 214
α-Metilstiren 107
Metil-*t*-butil-carbinol 183
Metilvinileter 193, 212
Metoda *Bouveault -Blanc* 178
Clemmensen 80, 130
Doebner-Müller 516
Hell-Volhard-Zelinski 64
Kolbe 74, 263
Pariser-Parr-Pople 536
Perkin 81
Schirmann 374
Skraup 515
Würtz 74
Würtz-Fittig 131
Zeisel 291
Zerevitinov 407
Ziegler 442
Williamson 301
Metode spectroscopice 41u
2-Metoxietanol 212
Mircen 538
Moment de dipol 62u
Mononucleotide 532
Monometiloluree 316
Morfolină 401
Murexid 529

N

Naftalină 142u, 435
Naftene 79
α-Naftilamină 205, 254, 368
β-Naftilamină 357, 368
1,2-Naftochinonă 252
1,4-Naftochinonă 145, 252, 254
α-Naftol 205, 254
β-Naftol 205
Natta G. 571
Nenițescu C. 87
Nepresol 525
Neohexan 68
Nerolidol 545
Neral 540
Nerol 539
Nicotină 514
Ninhidrină 396
Nitrare 133, 345u
Nitat de celuloză 466
Nitrilaminogluconic 460
Nitrili 282, 308u
Nitrit de amil 372
p-Nitroacetanilidă 366
p-Nitroanilină 356, 366
Nitrobenzen 351
o-Nitrofenol 202
p-Nitrofenol 202, 555
Nitroglicerină v. Trinitrat de glicerină
Nitroli v. Acizi nitrolici
Nitromentan 351
1-Nitronaftalină 144
Nitrotoluen 347, 351
2-Nitro-2,4,4-Trimetilpentan 365
Nitrozamine 364
Nitrobenzen 355
Nitrozodifenilamină 380, 381
p-Nitrozo-*N*,*N*-dimetilanilină 353
p-Nitrozofenazonă 501
p-Nitrozofenol 253, 354, 355
Nitrozometan 354
Norbornan 91
Numărul lui *Avogadro* 42, 64
Număr cuantic 21
Nucleozide 532

O

Octan 68
Oenantol v. Heptanal
Olefine 92u, 290
Oleodipalmitină 294
Oleopalmitostearină 294

Orbitali 21u
de antilegătură 25
de legătură 25
hibridizaţi 78
Orbital molecular 25
Ordinul legăturii 120
Ordinul reacţiei 162
Orientări axiale şi ecuatoriale 82u
Ortoesteri 301
Osamine 460
Osazonă 454
Osonă 454
Osotriazoli v. 1,2,5-Triazoli
Ovalbumină 395
Oxazine 519
Oxazol 494
Oxiclorură de carbon v. Clorură de carbonil
Oxid de etilenă 399, 408, 410
Oxid de mesitil 231
Oxime 235, 381
Oxină v. 8-Hidroxichinolină
Oxipropilmetilceluloză 468
Ozonide 103, 140

P

Papaverină 518
Paracetaldehidă 243
Parachor 61
Parafină 257
Parafine 68, 91
Paraformaldehidă 242
Parafuxină 564
Pararozanilină 564
Pauli (Principiul excluziunii lui)23
Pauling L. 26
Pelletier 516
Peniciline 495
Pentaacetilglucoză 454
Pentaclorpirol 487
Pentaeritritol 192
Pentafenilfosfor 424
Pentametilenoxid 190
Pentametilentetrazol 505
n-Pentan 68, 75
Pentitoli 192
Pentoze 457
Pepsină 395
Peracizi 300
Perkin W.H. 558
Peroxid de acetil 152
Peroxid de benzoil 301
Peroxizi 216
Peroxizi de acil 300
Petrol 157
Picoline 512u
Picraţi 151
Pinacol 187, 188, 190
Pinacolonă 190
Pinan 542
Piperazină 526
Piperidină 359, 479, 509, 514
Piperilenă 515
Piramidon v. Aminofenazonă
Pirani 506
Pirazină 521, 525u
Pirazol 478, 498
Pirazolidine 499
Pirazoline 499
Pirazolone 500
Piridazină 479, 521, 523
Piridiletanol 512
Piridină 476, 514
Piridinol 511
2-Piridinonă 511
Piridoxină v. Vitamina B_6
Pirilpotasiu 485
Pirimidină 521u
Pirocatechină v. Catecol
Pirogalol 206, 211
Pirol 247, 476, 484
Pirolenină 485
Pirolidină 478, 486
2-Pirolidonă 486
3-Pirolină 486
Piroliză 77
Pirone 506
Piroxilină v. Fulmicoton
Platformare v. Reformare catalitică
Polarizabilitate moleculară 64
Poliamide 306
Poliacrilonitril 311
Poliadiţie 575
Policarbonaţi 591
Policlorură de vinil 589
Polibutadienă 590
Polietilenă 586u
Polietilenglicol 116, 217
Poliizopren 590

Polisiloxani v. Siliconi
Polimerizare 103, 117, 295
anionică 104
cationică 104
în bloc 574
în emulsie 575
în soluție 575
Polimerizare în suspensie 575
radicalică 106
stereospecifică 104
Polipropenă 588
Polioximetilene 242
Polistiren 588
Politetrafluoretilenă 589
Politereftalat de etenă 293
Poliuretani 315
Porfină 492
Porfirine 492
Prednisolonă 533
Prednisonă 553
Pregl 32
Principiul nedeterminării 21
Prolină 393, 486
Propan 68, 75, 78
Procaină 395
Propanal v. Aldehidă propionică
1,2-Propandienă 113
1,3-Propandiol v. Trimetilenglicol
1-Propanol v. Alcool *n*-propilic
2-Propanol v. Alcool izopropilic
Propanonă v. Acetonă
1,2-Propandiol v. Propilenglicol
Propenă 92, 95
2-Propenă-1—01 v. Alcool alilic
Propilenglicol 187
3-Propil-1-hexenă
α-Propilpiridină 512
Propinal v. Aldehidă propargilică
Propionat de benzil 293
Pseudobaze 507
Pseudocumen 125
Pseudoefedrină 401
Pseudonitroli 350
Pteridină 530
Punct izoelectric 387
Purine 527
Purpură antică v. 6,6'-Dibromindigo
Putrescină 369

Q

Quercitol 193

R

Radicali acetoxi 152
alcoxil 212
alil 93
amil 68
benzil 125, 153
benziliden 125
i-butoxil 212
s-butil 69
terț-butil 69
terț-butiloxil 212
butoxil 212
ciclobutil 80
ciclopentil 80
ciclopentiliden 80
etenil v. Vinil
etil 68
etilen 70
etinil 108
etoxil 212
fenil 125, 152
izopropenil 93
fenilen 125
fenoxil 212
izopropenil 93
izopropoxil 212
liberi 151
metil 68
metil-etenil v. Izopropenil
metoxil 212
propargil 108
2-propenil v. Alil
propil 69
propilen 70
propoxil 212
trimetilen 70
vinil 93
Rășini schimbătoare de ioni 582
Reactivi *Grignard* 406, 411, 438
Schweizer 469
Reacția *Bart* 375
Canizzaro 240, 246
Kolbe-Schmitt 203
Merwein Ponndorf Werley 241
Reformatski 321
Riemer-Tiemann 204
Sandmeyer 309

Williamson 212
Tiscenko 241
Tollens 450
Ullmann 212
Reacții de alcooliză 301
de dehidrogenare 77
Reacții de esterificare 289 u
halometinare 169
hidrogenare 94, 101, 110, 178, 292
hidroliză 257, 290, 295, 299, 304, 316
izomerizare 77, 79
oxidare 77, 103, 140, 145, 183, 239
reducere 177u
saponificare 290
substituție 77, 25
substituție electrofilă 132, 143, 148, 179, 227, 373
nucleofilă 511
Friedel-Crafts 130, 142, 245, 416
Reducere Clemmensen 130, 231
Reformare catalitică 127
Refracție moleculară 60
Regula lui Hofmann 94
Regula lui *Hückel* 121, 143
Marcovnicolv 100, 110, 177, 272, 348
Zaițev 165
Retinal v. Vitamina A_1
Riboflavină v. Vitamina B_2
Ribonuclează 395
Riboză 457
Ribonucleotide 534
Ribozide 534
Ribuloză 457
Roșu acid **87**, 566
Roșu de metil 394
Roșu Congo 562
Bengal 567
Roșul lui Lautemann v. Tetraiododifenilenchinonă
Rozanilină 564
Rutherford 19

S

Saccharomyces cerevisiae 473
Safrol 218
Salicil aldehidă v. Aldehidă salicilică
Salicilat de fenil v. Salol
metil 337
Salol 337
Sandmeyer 170
Săpunuri 299u
Săruri cuaternare de amoniu 358
Săruri de benzopiriliu 507
diazoniu 369, 372, 438
piriliu 506
sulfoniu 405, 409
Scatol 489
Schorlemmer K. 16
Schrödinger E. 20
Scindare acidă 342
cetonică 342
homolitică și heterolitică 98
Semiacetali 221
Semicarbazidă 236
Semicarbazone 236
Serină 297
Serotonină 489
Sfingomielină 401
Sfingosină 401
Sicativare 295
Silalcicloalcani 418
Silanamine 419
Silani 418
Silanoli 419
Silazani 419
Siliconi 419, 421
Sinteză asimetrică 333
Sinteză dien 116, 148, 254
Friedländer 516
Gabriel 359
Gattermann-Koch 228
Grignard 178
Kolbe 308
Oxo 227
Reppe 258
Slater J K 26
Soluție *Fehling* 450
Sorbitol 192, 459
Sorboză 459
Spectre electronice 49, 76, 88, 95, 109, 131, 198, 228, 260, 303, 348
de fluorescență 51
infraroșii 45, 76, 88, 95, 109, 132, 171, 180, 190, 222, 248, 361
de masă 57, 76
de microunde 44, 261, 303, 309, 348, 386, 406
Spectre Raman 49

Spectre de rezonanță magnetică nucleară 51, 76, 88, 96, 109, 132, 172, 181, 198, 229, 261, 362, 302,
Spectrele moleculelor 42
Structura moleculelor 39, 41
Spectrograf 46
Spermacetul 298
Spirani 90, 330
Spirobiciclohexani 90
Spiro [4,5]-1,6-decadienă 90
Spiro [2,2] pentan 330
Spiro [5,5] undecan 90
Squalen 545
Staudinger H 570, 582
Steran 548
Stereochimie 16
Steroli 550
Stiren 107
Structură amfipatică 299
Substituție nucleofilă bimoleculară S_N2 161, 164, 167, 169, 171, 326, 425
monomoleculară S_N1 162, 165, 164, 167, 168, 169, 171, 326.
Substituenți de ordinul I 138, 346
ordinul II 138, 346
Succinimidă 305
Sulfamide 405, 415, 495
Sulfamidocrisoidină 561
Sulfat acid de alchil 182, 220
alil 93, 182
anilină 366
benzendiazoniu 369
etil 221
metil 222
trietilamoniu 356
Sulfatiazol 495
Sulfoclorură 405, 415u
Sulfonă 405, 409
Sulfonal 509
Sulfonamidă v. sulfamidă
Sulfonare 135
Sulfoxizi 405, 409
Sulfură de etilen 410
Sulfuri 405, 408 u

T

Tabelul lui *Mendeleev* 19, 20
Taninuri 339
Tautomerie ceto-enol 246, 341
lactam-lactim 389
nitro-acinitro 350
Teflon 174
Teobromină 529
Teofilină 529
Teoria atomistă 19
Teoria tensiunii în cicluri 82
Tereftalat de metil 293
Terfenil 142
Terpeni 542, 545
Terpin 538
α-Terpineol 545
Testosteronă 552
Tetrabromfluoresceină v. Eozină
1,2,3,4-Tetraclor-1,2,3,4-Tetrahidronaftalină 145
Tetraclorofen 237
Tetraclorură de carbon 172
Tetrafenilhidrazină 380
Tetrafluoretenă 174
1,2,3,4-Tetrahidronaftalină 145
Tetrahidrofuran 190
Tetrahidroimidazol 496
Tetrahidrotiofen 478, 483
Tetraiododifenilenchinonă 201
Tetralină v. 1,2,3,4-Tetrahidronaftalină
Tetrametilenoxid v. tetrahidrofuran
Tetrametiletenă 183
Tetrametilmetan 69
Tetrametilsilan 53
Tetrazol 504
Tetritol 191
Tetroze 437
Thomson 19
Tiamină v. Vitamină B_1
Tiazoli 495
Timină 522, 534, 537
Timol 203, 205
Tioacetofenonă 411
Tioaldehide 405, 411
Tiobenzofenonă 411
Tiocetone 405, 411
Tiramină 403
Tirosină 403
Tiocol 410

Tioeteri v. Sulfuri
Tiofen 247, 476, 482
Tiofenol 404
Tioindigo 484
Tioindoxil 484
Tioli 405u
Tionaften v. Benzotiofen
Toluen 124, 128u, 140, 141
Toluensulfoclorură 416
p-Toluidină 359
Transesterificare 291, 293
Transmisie 44
Transpoziția cetoximelor 383
Transpoziție benzidinică 377
benzilică 246
Beckman v. Transpoziția cetoximelor
pinacolică 190
Trehaloză 463
Trialchilfosfați 222
Trialchilfosfiți 223
Tri(*p*-aminofenil)carbinol v. *p*-Rozanilină
Triazenă 371
Triazoli 502 u
2,4,6-Tribromfenol 201
Tributilfosfat 222
2,6,8-Tricetohexapurină v. Acid uric
Tricloracetaldehidă 172
Tricloracetonă 172
Tricloretenă 319
2,4,5-Triclorfenol 237
2,6,8-Triclorpurină 527
Tri-*o*-crezilfosfat 222
Trietanolamină 399, 401
Trietilaluminiu 442
Trifenilamină 369
Trifenilboroxină 441
Trifenilcarbinol v. Trifenilmetanol
Trifenilfosfat 222
Trifenilfosfină 423
Trifenilfosfinoxid 426
Trifenilmetan 142
Trifenilmetanol 179
Triglicerină 191
2,6,8-Trihidroxipurină v. Acid uric
Triizopropilmetan 69
Trimetilaluminiu 442
Trimetilamină 358
1,3,5-Trimetilbenzen 151
Trimetilenglicol 187
B,B,B-Trimetilborazină 441
Trimetilenoxid 190
Trimetilfosfină 425
Trinitratul glicerinei 221
1,3,5-Trinitrobenzen 151
2,4,6-Trinitrofenol v. Acid picric
2,4,6-Trinitrotoluen 352
Trotil v. trinitrotoluen
Trioleină 294
Trioxan v. Trioximetilenă
Trioximetilenă 242
Tripalmitină 294
Triptamină 489
Triptofan 489
Triazol 478
o-Toluidină, *p*-Toluidină 356

Ț

Țiței 126, 154 u
Țvet 35

U

Uleiuri eterice 538
Uracil 521u, 532, 534
Uranină S 566
Uree 15, 314, **316**
Ureida acidului acetic 317
Ureida acidului brom-dietil-acetic 317
Ureida acidului α-bromizovalerianic. v. Bromoval
Ureoplaste 317
Uretani 315
Uridină 534
Urotropină v. Hexametilentetraamină

V

γ-Valerolactonă 322
Van't Hoff J.H. 16, 39
Veratrol 208
2-Vinilpiridină 512
N-Vinilpirolidonă 486
Viscoză 469
Violet cristalizat 565
Violet de gențiană 565
Vitamină A_1 547
Vitamină A_2 547
Vitamină antipelagroasă 513
Vitamină B_1 523

Vitamină B_2 523
Vitamină B_6 514
Vitamină D_2 550
Vitamine K 254 u
Volta 78
Vulcanizare 585

W

Wöhler F. 15
Wiechert 19

X

Xantogenat de celuloză 470
Xanthidrol 509
Xantină 529
Xantofile 548
Xantonă 508
m-Xilen 124, 126, 128 u, 131, 140, 141
o-Xilen 124, 126, 128 u, 131, 140, 141
p-Xilen 124, 126, 128 u, 131, 140, 141
Xiloză 457

Z

Zaharificare 412
Zaharină 416
Zaharoză 463
Zeaxantină 448
Ziegler K. 105, 570, 586